

N° D'ORDRE
51

THESES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

PAR

Raymond LAUTIE

1^{re} THESE : **Contribution à l'étude de la chimie du molybdène**

2^e THESE : **Propositions données par la Faculté.**

soutenues en février 1933 devant la Commission d'examen

MM. L. GAY, *Président.*

CABANNES
CARRIERE

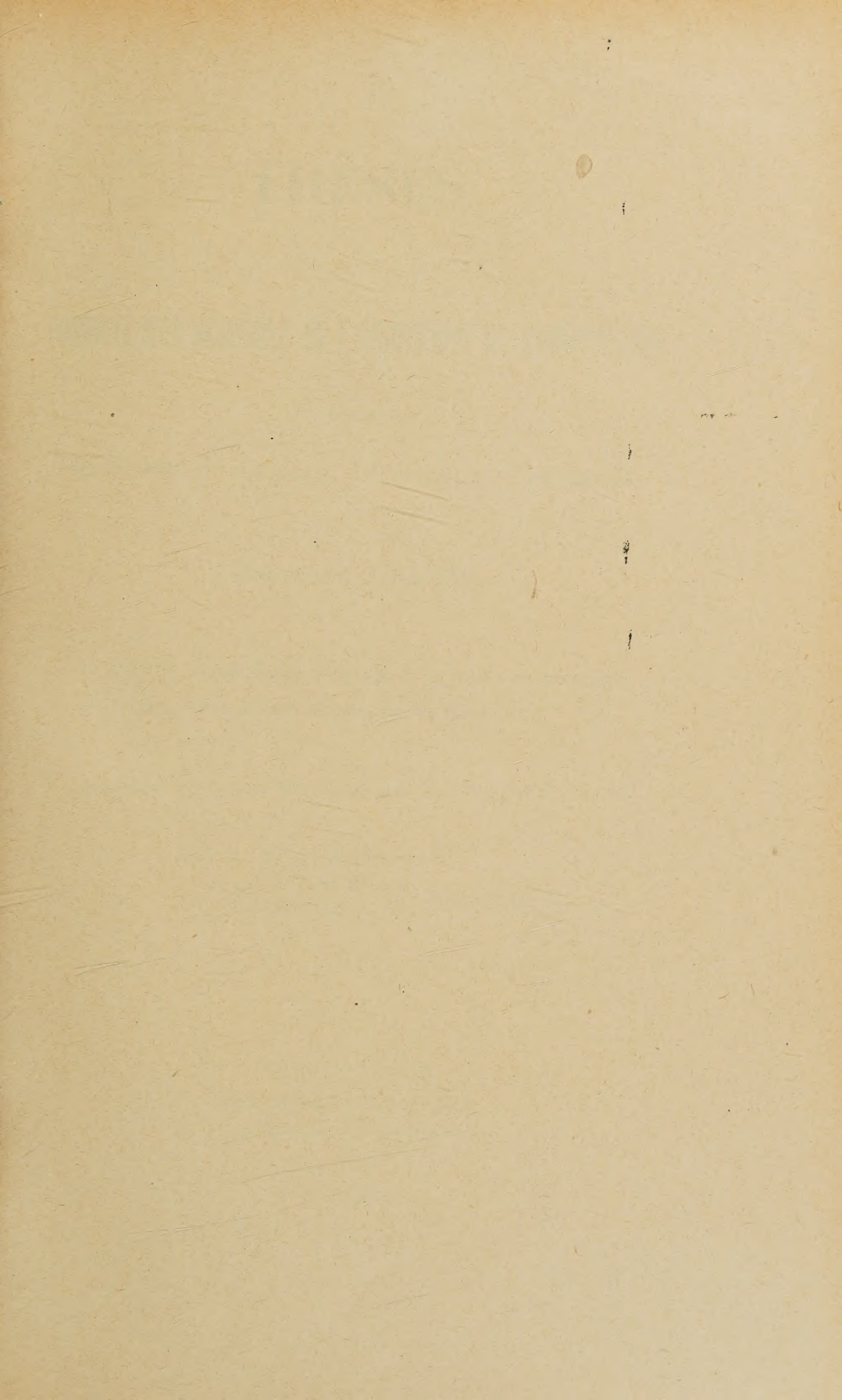
} *Examineurs.*

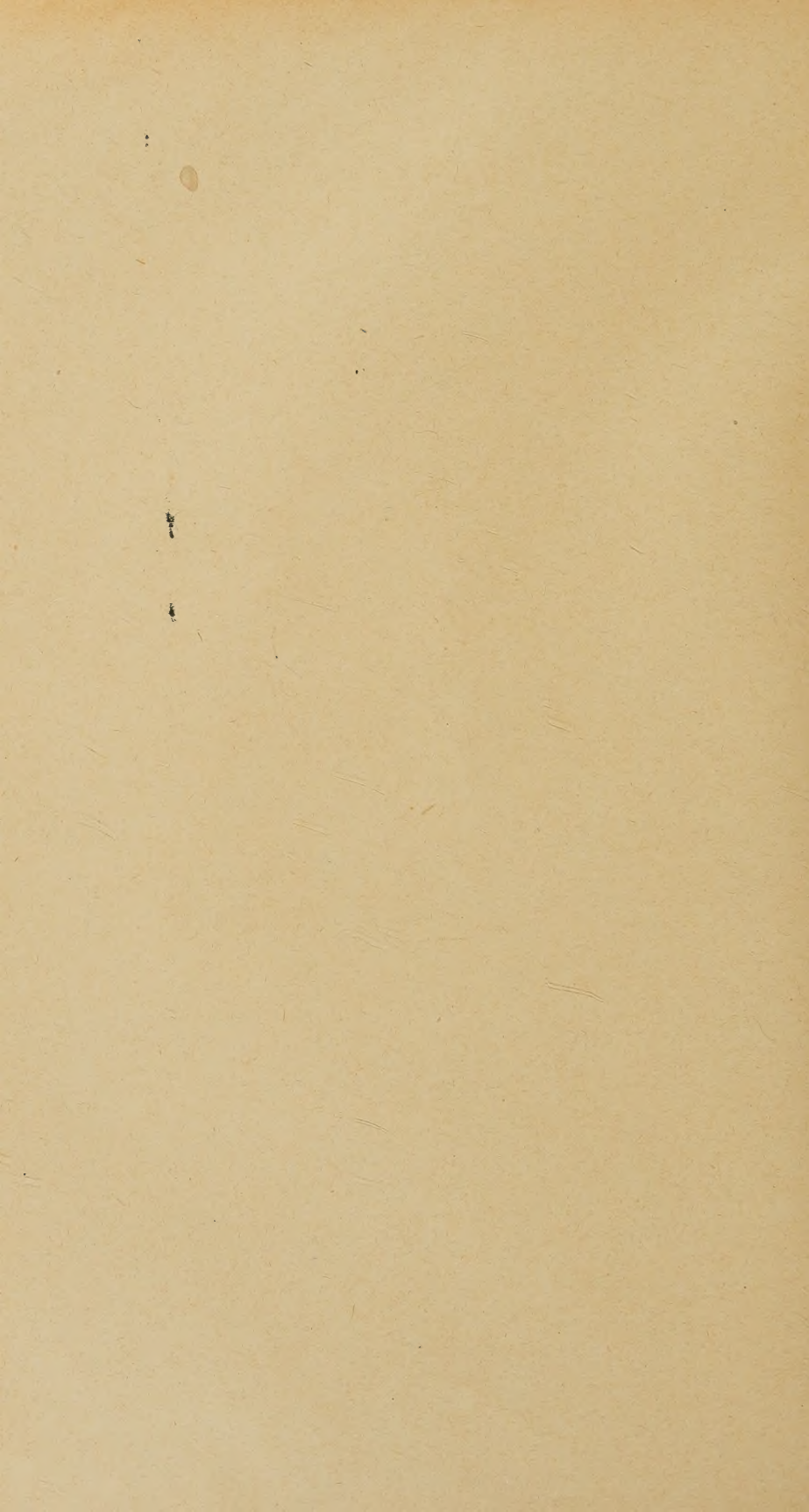
MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA PRESSE

1, Rue Jardin-Martel, 1

1933





N° D'ORDRE
51

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

PAR

Raymond LAUTIE

1^{re} THESE : **Contribution à l'étude de la chimie du molybdène**

2^e THESE : **Propositions données par la Faculté.**

soutenues en février 1933 devant la Commission d'examen

MM. L. GAY, *Président.*

CABANNES
CARRIERE } *Examineurs.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA PRESSE
1, Rue Jardin-Martel, 1

1933

FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER

MM.

Doyen GODECHOT, Professeur de Chimie.

Doyen honoraire DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires FABRY, DUBOSCO, CURIE, DE
FORCRAND, FLAHAUT, BEAU-
LARD DE LENAIZAN, BATAIL-
LON.

Maitres de Conférences honoraires . . } VOULMIER
DE ROUVILLE
MOURGUES.

Professeurs } BLAYAC Jph Géologie.
TURRIERE . Mécanique rationnelle
HUMBERT.. Mathématiques pures.
PAVILLARD Botanique.
CABANNES. Physique.
GAY..... Chimie.
REBOUL.... Physique.
CHATTON.. Zoologie.
SOULA..... Mathématiques.
CARRIERE.. Chimie.
JACQUES... Mathématiques.
DURAND... Chimie.

Maitres de Conférences } BOUHET.... Minéralogie.
MATHIAS... Zoologie.

Secrétaire..... DONAT

Secrétaire honoraire DUBOIS

MEMBRES DU JURY

MM. Léon GAY, *Président*
Jean CABANNES, { *Examineurs.*
Emile CARRIERE, {



A MES PARENTS

R. L.

A MES MAITRES
MONSIEUR LE PROFESSEUR EMILE CARRIERE
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

MONSIEUR LE PROFESSEUR LEON GAY
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

MONSIEUR LE PROFESSEUR MARCEL GODECHOT
DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

MONSIEUR LE PROFESSEUR JEAN CABANNES
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

Témoignage de ma profonde reconnaissance.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE LA CHIMIE DU MOLYBDENE

Contribution à l'étude de la Chimie du Molybdène

INTRODUCTION

Bien que le molybdène ait été isolé dès 1782 par le chimiste suédois Hjelm, ses dérivés sont encore assez mal connus. Il nous a paru intéressant de combler partiellement cette lacune. Dans ce but nous avons entrepris diverses recherches dont les principaux résultats rassemblés font l'objet de notre thèse.

Le plan que nous avons adopté est le suivant:

Chapitre premier: Les méthodes de dosage du molybdène.

Chapitre second: Le molybdène.

Chapitre troisième: L'anhydride molybdique et les sels qui en dérivent.

Chapitre quatrième: L'ion permolybdique.

Chapitre cinquième: Le molybdène pentavalent.

Chapitre sixième: Le molybdène tétravalent.

Chapitre septième: Le molybdène trivalent.

Chapitre huitième: Le molybdène bivalent.

Chapitre neuvième: Les oxydes bleus du molybdène.

Chapitre dixième: Conclusions.

Avant d'exposer l'ensemble de nos travaux, notre pensée reconnaissante va vers tous les maîtres de la Faculté des Sciences de Montpellier qui nous ont instruit et encouragé. Notre vive reconnaissance s'adresse plus particulièrement

à M. le Professeur Carrière qui a bien voulu nous admettre dans son laboratoire, nous fournir le sujet de nos recherches et qui nous a constamment prodigué ses conseils éclairés, à M. le Professeur Gay qui nous a toujours donné de judicieuses indications, à M. le Doyen Godechot qui nous a témoigné une grande bienveillance, à M. le Professeur Cabannes qui nous a fait l'honneur d'accepter d'être de notre jury de thèse. Qu'ils veuillent trouver ici, l'assurance de notre très respectueuse gratitude.

CHAPITRE PREMIER

LES METHODES DE DOSAGE DU MOLYBDENE

I. — OBTENTION DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE PUR,

Le produit que nous avons utilisé pour l'étude critique des méthodes de dosage du molybdène est l'anhydride molybdique réputé pur du commerce. C'est un produit solide, blanc, formé d'anhydride molybdique MoO_3 , d'eau retenue physiquement et chimiquement et qui contient quelques traces d'impuretés: oxydes de fer, d'aluminium, poussières organiques. Nous dissolvons entièrement ce produit dans une solution concentrée de gaz ammoniac. La liqueur obtenue est filtrée et recueillie dans un becher en pyrex. Les poussières organiques, l'alumine, l'hydrate ferrique sont retenus sur le filtre. La solution limpide est évaporée par ébullition lente presque jusqu'à sec. Des cristaux de paramolybdate d'ammonium $\text{Mo}^7\text{O}^{24}(\text{NH}_4)^6, 4\text{H}_2\text{O}$ et de l'acide molybdique MoO_4H^2 sous forme d'une poudre blanche se sont déposés. Nous redissolvons dans de l'eau pure, la phase solide et nous recommençons l'évaporation comme précédemment. A chaque opération analogue, nous voyons croître dans le précipité, la quantité d'acide molybdique et diminuer la quantité de paramolybdate d'ammonium cristallisé. Ceci tient à ce que ce dernier corps s'hydrolise dans

la phase aqueuse en acide bimolybdique et en gaz ammoniac qui distille. Par concentration, l'acide bimolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$, comme nous le prouverons ultérieurement, précipite totalement en acide molybdique. Au bout de six ou sept opérations d'évaporation, nous n'avons plus qu'un précipité blanc d'acide molybdique souillé d'eau physiquement retenue. Nous le recueillons dans un creuset de porcelaine et nous le séchons pendant trois heures dans une étuve maintenue à la température de 250° . La poudre obtenue est de l'anhydride molybdique pur. Si pour être certain d'avoir éliminé toute l'eau, nous la chauffons au chalumeau vers 800° , point de fusion de l'anhydride molybdique, nous obtenons par refroidissement l'anhydride molybdique cristallisé en longues aiguilles transparentes, très brillantes. Dans les deux cas, nous conservons le produit dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Au lieu de nous livrer à ces nombreuses opérations d'évaporation, nous pouvons mettre le premier précipité obtenu par ébullition, dans une grande capsule et le dessécher à feu doux tout en le brassant énergiquement (1). Malgré que nous facilitons ainsi le contact de l'anhydride molybdique avec l'oxygène de l'air, celui-ci est réduit, tout au moins en partie, par le gaz ammoniac qui se dégage. Il se forme un peu de bioxyde de molybdène MoO_2 . La masse bleuit ou verdit, puis devient gris-vert. Quand l'ammoniac ne se dégage plus, nous pratiquons un chauffage et un brassage énergiques jusqu'à ce que tout le produit soit devenu jaune clair. Par refroidissement, nous avons de l'anhydride molybdique blanc. C'est un fait bien connu que ce corps blanc à froid, prend par chauffage au-dessus de 200° une

(1) TREADWELL. — Manuel de Chimie analytique, édition française 1919, tome II, page 264.

teinte jaune qu'il perd par refroidissement. Nous ne savons pas quel changement s'opère dans la constitution moléculaire et que traduit cette variation de coloration. Notons en passant que l'oxyde de zinc se comporte d'une façon identique.

L'anhydride molybdique, oxyde stable du molybdène, est très peu soluble dans l'eau froide — deux grammes environ par litre à 20°. Il s'y dissout d'ailleurs très lentement, surtout quand il a été calciné. Par contre, il est soluble dans les solutions concentrées et chaudes d'acide chlorhydrique ou sulfurique et dans les solutions des bases alcalines. Cette dernière propriété nous sert à faire des solutions titrées contenant un poids déterminé d'anhydride molybdique. Pour cela, il suffit de peser une certaine quantité de ce produit que nous versons dans un vase en pyrex et que nous dissolvons dans le plus petit volume possible d'une solution concentrée de potasse, faite à partir de potasse à l'alcool et non de potasse à la chaux qui donnerait du molybdate de calcium insoluble. Il se forme du molybdate de potassium MoO_4K^2 très soluble dans l'eau. Nous versons la liqueur dans une fiole jaugée. Le vase en pyrex est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et les eaux de lavage sont versées dans la fiole afin que tout le produit molybdique passe dans celle-ci. Nous alignons ensuite la solution jusqu'au trait de repère marqué sur la fiole jaugée, avec de l'eau pure.

En possession d'une liqueur d'un titre bien déterminé, nous pouvons connaître la précision des diverses méthodes de dosage du molybdène.

Nous avons étudié diverses méthodes pondérales et volumétriques. Nous ne parlerons dans ce travail que des plus classiques et de celles qui nous ont paru les plus pratiques tout en étant suffisamment précises.

II. — LES METHODES PONDERALES.

a) *Dosage du molybdène par précipitation intermédiaire de molybdate mercurieux (2, 3 et 4).*

On précipite des solutions de molybdates faiblement alcalines, l'ion molybdique $[\text{MoO}_4]$ par le nitrate mercurieux en solution faiblement acide. Le précipité contient surtout du molybdate mercurieux MoO_4Hg^2 . Après un quart d'heure d'ébullition, on le filtre, on le lave avec une solution de nitrate mercurieux, on le sèche et on le sépare du filtre sur un verre de montre. On dissout le résidu, qui adhère au filtre dans de l'acide nitrique étendu et chaud. On évapore à sec la solution recueillie dans un grand creuset de porcelaine et l'on ajoute alors la portion principale du précipité. On chauffe de façon à décomposer l'oxyde mercurieux. Quand le mercure ne distille plus, il reste dans le creuset de l'anhydride molybdique pur que l'on pèse.

La méthode est longue, délicate et assez peu précise. Si la solution est alcaline, il se fait de l'oxyde de mercure. Si la solution est acide — acidité nitrique — une partie ou la totalité du molybdate mercurieux reste dissous. En conséquence, il faut effectuer la réaction en milieu très faiblement nitrique. Le précipité est pâteux difficile à laver, retient souvent un peu de nitrate mercurieux et est légèrement soluble dans l'eau. Il est assez rare qu'il réponde exactement à la formule indiquée plus haut. La calcination de ce produit est délicate. Il faut éliminer l'oxyde mercurieux

(2) TREADWELL. — Manuel de Chimie analytique, édit. franç., année 1919, t. II, p. 264.

(3) Adolphe CARNOT. — Traité d'analyse chimique, édit. 1904, t. II, page 747 et suivantes.

(4) HILDEBRANT. — The analysis of silicate rocks. Edit. 1919, page 185.

sous forme de vapeurs de mercure par un chauffage progressif jusqu'à plus de 500°.

L'oxyde mercurieux dès 100° se scinde en mercure et en oxyde mercurique (5). Le nitrate mercurieux ne se décompose et ne donne de l'oxyde mercurique que vers 500° (5). En définitive, à cette température, nous avons de l'anhydride molybdique et de l'oxyde mercurique. Ce dernier se décompose en oxygène et en mercure à 600° environ. Si l'on atteint la température de 700°, l'anhydride molybdique se volatilise partiellement. Nous voyons par là combien sont difficiles à réaliser pratiquement les conditions de chauffage, car ou bien de l'oxyde mercurique risque d'être retenu, ou bien un peu d'anhydride molybdique risque de distiller. Plus nous dépasserons la température de 700°, plus nous perdrons du produit. Notons aussi que le chauffage dégage des vapeurs toxiques de mercure. Etant donné les difficultés opératoires et les nombreuses causes d'erreur signalées, nous n'utiliserons pas cette méthode.

b) *Dosage du molybdène par précipitation intermédiaire de sulfure de molybdène (2 et 3)*

Cette méthode proposée par Rose, a été perfectionnée, en particulier, par Liechti et Kemp (6), par M. Travers (6 bis) et par M. Malaprade (6 ter).

La solution de molybdates, légèrement acidifiée par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, est saturée à froid

(5) COPAUX et PERPEROT. — Chimie Minérale, édit. 1925, tome III, page 151.

(6) LIECHTI et KEMP. — Liebigs Ann., tome 169, p. 347, année 1876.

(6 bis). — A. TRAVERS. — Bul. Soc. Chim., t. 39, p. 1544, année 1926.

(6 ter) MALAPRADE. — An. Chim., t. 11, p. 163, année 1929.

d'acide sulfhydrique gazeux. Le molybdène précipite à l'état de trisulfure MoS_3 brun. Ce précipité est soluble dans le sulfure d'ammonium et légèrement soluble dans l'eau ce qui est une cause d'erreur. Il est recueilli sur un filtre sans cendres, lavé avec de l'eau saturée d'acide sulfhydrique et séché à l'étuve à 110° . Il est placé dans un creuset de porcelaine. Le filtre est brûlé. Le creuset est porté progressivement jusqu'à 400° . Le sulfure de molybdène s'oxyde, donne de l'anhydride molybdique, de l'anhydride sulfureux et un peu de bioxyde de molybdène dû à la réduction partielle de l'anhydride molybdique par l'anhydride sulfureux. Il faut élever jusqu'à 600° la température, pour que le bioxyde de molybdène puisse être rapidement oxydé par l'oxygène de l'air. Dans ce grillage, on risque d'atteindre la température de 700° à laquelle commence à se volatiliser l'anhydride molybdique. On conseille parfois d'ajouter de l'oxyde de mercure pour brûler les traces de charbon provenant de la calcination incomplète du filtre et ramener le bioxyde de molybdène à l'état d'anhydride molybdique; mais, pour l'élimination de tout le mercure, on rencontre les difficultés de la méthode précédemment décrite. En fait, l'expérience montre que les résultats sont assez peu concordants. La méthode ne nous a pas paru acceptable pour des recherches de laboratoire.

c) Dosage du molybdène sous forme de molybdate des métaux alcalinoterreux et des métaux lourds

Les métaux alcalinoterreux, le plomb, le mercure, l'argent, le cadmium donnent avec l'ion molybdique $[\text{MoO}_4]$, l'ion paramolybdique $[\text{Mo}^7\text{O}^{24}]$, et l'ion bimolybdique $[\text{Mo}^2\text{O}^7]$ des sels très peu ou pas solubles dans l'eau, sans

eau de cristallisation et de formule simple MoO^iX - X étant l'atome métallique supposé bivalent (7).

La méthode d'analyse pondérale est ici très simple. Théoriquement, on précipite d'une solution de molybdates, le molybdène par une solution moyennement concentrée de chlorure ou de nitrate du métal alcalinoterreux ou lourd. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé et séché à l'étuve à 130° - 150° . Après refroidissement, il suffit de peser pour connaître la quantité de molybdène contenu dans la solution primitive. Nous allons montrer comment on peut calculer cette quantité à partir du poids x grammes de précipité de poids moléculaire P, étant donné la formule de constitution MoO^iX .

A Pgrs de précipité correspondent 96,0 grammes de molybdène;

à 1 gr de précipité correspond $96,0/\text{P}$ grammes de molybdène;

à x grs de précipité correspondront $96,0/\text{P} \times x$ grammes de molybdène.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de P et du rapport $96,0/\text{P}$ pour les molybdates étudiés.

Nature du précipité	Valeur de P grs	Rapport $96,0/\text{P}$	Formule donnant le poids de molybdène à partir du poids — grs de précipité
MoO^4Pb	366,9	0,2615	x. (0,2615)
MoO^4Ca	200,1	0,48	x. (0,48)
MoO^4Ba	297,4	0,3228	x. (0,3228)
MoO^4Cd	272,4	0,3524	x. (0,3524)

Une étude systématique préalable a limité notre choix à

(7) JUNIUS. — Z. f. anorg. chem. tome 46, p. 428, année 1905.

un très petit nombre de métaux. Ce choix a été fait en tenant compte de la solubilité du précipité de molybdate dans l'eau, de la rapidité de sa formation, de la facilité de son lavage.

2) *Dosage des molybdates solubles sous forme de molybdate de mercure et de molybdate d'argent*

Nous avons déjà vu que le molybdate mercurieux ne convient pas parce qu'il retient du nitrate mercurieux et de l'oxyde de mercure.

Le molybdate d'argent obtenu en traitant le molybdate de potassium en solution rigoureusement neutre par une solution de nitrate d'argent (8) est un précipité floconneux, blanc jaunâtre, légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'acide nitrique, les cyanures, les sels ammoniacaux et l'ammoniaque. Sa composition varie avec la concentration des corps en solution. Il brunit à la lumière. Il faut éliminer toute trace d'anions chlore, brome, iode, car ces ions forment avec l'argent des composés insolubles.

Si la précipitation est effectuée en solution même faiblement alcaline, de l'oxyde d'argent précipite. En solution nitrique, il se fait des précipités de composition variable suivant la valeur de l'acidité et la concentration des réactifs. Du molybdène reste en solution à l'état de complexe. Parmi les corps susceptibles de se former, on peut isoler un molybdate d'argent bien défini, d'après les savants (9) qui l'ont découvert, et de formule brute $\text{Mo}^5\text{O}^{17}\text{Ag}^4$. Enfin, si l'acidité nitrique est notable, le molybdate d'argent ne précipite pas.

De l'ensemble des faits indiqués, il résulte que le dosage

(8) SMITH et BRADBURG. — Ber. Chem. Gesell., t. 24, p. 64, année 1873.

(9) SVANBERG et STRUVE. — Jahresb., p. 412, année 1847.

du molybdène sous la forme de molybdate mercurieux ou de molybdate d'argent est trop imprécis pour être conseillé.

*β) Dosage des molybdates solubles
sous forme de molybdate de plomb*

Une solution de molybdates alcalins par addition d'une solution de nitrate ou d'acétate de plomb, donne un précipité blanc, de molybdate de plomb, MoO_4Pb , soluble dans l'acide nitrique, peu soluble dans l'eau (10). La méthode, préconisée par divers auteurs (10) pour le dosage pondéral du molybdène ou du plomb ne s'applique pas si la solution contient des chlorures, des iodures, des bromures ou des sulfates. Nous l'avons utilisée et nous avons constaté, dans le cas où elle est correcte, qu'il convient d'opérer de préférence de la façon suivante:

Nous prélevons à la pipette, 10 cm³ d'une solution type de molybdate de potassium contenant 20 grs de molybdène par litre que nous diluons avec de l'eau distillée à 50 cm³ dans un bécher en pyrex. Nous acidifions légèrement la liqueur avec de l'acide acétique et nous chauffons vers 70° C. Dans ces conditions, nous éliminons l'acide carbonique et nous évitons la précipitation de l'hydrate de plomb. Nous n'avons pas employé l'acide nitrique parce que à acidité égale, le molybdate de plomb est nettement moins soluble dans une solution acétique que dans une solution nitrique. Ensuite, nous ajoutons 20 cm³ d'une solution d'acétate de sodium à 20 grs par litre, puis nous versons goutte à goutte une solution d'acétate de plomb contenant environ 20 grs de sel par litre, jusqu'à précipitation totale. Après dix minutes de chauffage à 60°-70° C, le précipité, dont la

(10) CHATARD, SMITH et BRADBURY. — Ber. Chem. Gesell., t. 24, p. 2930; année 1891.

(10 bis) STREBINGER. — Oest. Chem. Ztg., t. 20, p. 226, année 1917.

chaleur a facilité le rassemblement, est recueilli sur un filtre berzélius taré, lavé avec de l'eau contenant 5 grs d'acide acétique par litre, puis à l'eau distillée, ensuite à l'alcool et à l'éther et enfin séché à l'étuve pendant une heure à 130° C.

Il suffit de peser le précipité et le filtre pour pouvoir calculer à l'aide de la formule indiquée, le poids de molybdène contenu dans le volume prélevé de la solution à titrer. Notons qu'un filtre identique est soumis aux mêmes opérations de lavage et de séchage et que lors des pesées, il est placé avec les poids de la tare. On peut aussi recueillir le précipité dans un filtre sans cendres que l'on brûlera dans un creuset en porcelaine, puis chauffer vers 600° pour éliminer les dernières traces de charbon et oxyder le peu de bioxyde de molybdène qui s'est formé. Cette opération terminée, on pèse le précipité.

Dans le tableau qui suit, figurent les résultats obtenus en partant toujours de 10 cm³ d'une solution de molybdate de potassium contenant 20 grs de molybdène par litre. Dans la première colonne verticale, nous donnons les résultats relatifs à la méthode de dosage que nous préconisons. L'erreur d'environ 0,8 % observée tient sûrement à la légère solubilité du précipité. Dans la seconde colonne verticale, nous donnons les résultats relatifs à une méthode analogue à la précédente, mais où le précipité est chauffé vers 600° C au chalumeau après calcination du filtre. L'erreur est ici en sens inverse de la précédente et atteint 1 %. Enfin, dans la troisième et quatrième colonne verticale, nous indiquons les résultats obtenus en effectuant la précipitation par le nitrate de plomb sans addition préalable d'acétate de sodium et en lavant le précipité soit avec une solution acétique centinormale, soit avec une solution nitrique centinormale.

	I	II	III	IV
	Méthode à l'acétate de plomb avec séchage du précipité à 130°	Méthode à l'acétate de plomb avec calcination du précipité au chalumeau	Méthode au nitrate de plomb avec lavage du précipité par 300 cm ³ de solution acétique centinormale	Méthode au nitrate de plomb avec lavage du précipité par 300 cm ³ d'acide nitrique centinormal
résultats expérimental exprimé en grs de molybdène par litre de solution	19,85	20,19	19,70	19,25
	19,83	20,20	19,67	19,39
moyenne	19.84	20.20	19,685	19,32
résultats théorique . .	20.00	20.00	20.00	20.00
précision moyenne	—0,8 %	+1 %	—1,5 %	—3,5 %

Le tableau précédent montre qu'en opérant comme nous l'avons indiqué, les résultats expérimentaux sont bien plus rapprochés du résultat théorique que par les autres méthodes proposées.

*γ) Dosage des molybdates solubles.
sous forme de molybdate de baryum*

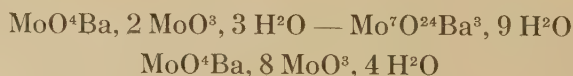
Smith et Bradbury (11) précipitent à chaud le molybdène d'une solution de molybdates alcalins par une solution de chlorure ou de nitrate alcalino-terreux.

Ces auteurs arrivent à des résultats assez peu concor-

(11) SMITH et BRADBURY. — D. Ch. G., tome 24, page 1230, année 1891.

dants, surtout quand le précipité formé est du molybdate de calcium ou de strontium. Ils attribuent ces variations à la solubilité des molybdates alcalinoterreux. Nous sommes d'accord avec ces savants dans le cas du molybdate de calcium ou de strontium bien que la formation de molybdate de calcium (12) soit utilisée, assez fréquemment, dans l'industrie, pour doser le calcium dans un minerai qui contient à la fois du calcium et du magnésium. On sait, en effet, que le molybdate de magnésium est soluble dans l'eau. Par contre, nous pensons que la méthode basée sur la formation du précipité de molybdate de baryum est susceptible de rendre des services, parce que ce dernier se forme presque instantanément à froid, qu'il est lourd et grenu, facile à laver et pratiquement insoluble dans l'eau froide (1 gr. environ dans 20.000 litres d'eau). Il suffit d'éviter la présence des sulfates.

Le molybdate de baryum MoO_4Ba est peu soluble dans l'acide nitrique, et insoluble dans l'acide acétique dilué. Si l'on effectue la précipitation en milieu nitrique, on obtient des précipités, tant que l'acidité n'est pas trop grande, mais dont la composition dépend de la concentration en acide nitrique. C'est ainsi qu'on a pu isoler des précipités bien définis (13) dont les plus connus répondent aux formules suivantes:



La méthode que nous préconisons dans ce cas est assez semblable à celle déjà décrite pour l'obtention du molybdate de plomb. Nous prélevons 10 cm³ d'une solution de molybdate alcalin contenant 20 grs de molybdène par litre.

(12) R. C. WILEK. — Ind. Engin. Chem., tome 3, n° 2, p. 127, avril 1932.

(13) SVANBERG et STRUVE, — Jahreshb., t. 1, p. 408, année 1847,

Nous acidifions légèrement par de l'acide acétique. Après avoir étendu avec 20 cm³ de solution d'acétate de sodium à 20 grs par litre et chauffé vers 70° C, nous faisons la précipitation avec une solution contenant 20 grs environ de chlorure ou de nitrate de baryum par litre. Nous maintenons pendant un quart d'heure, la température de la liqueur aux environs de 70°C. pour faciliter la concrétisation du précipité. Ce dernier est ensuite filtré sur un filtre sans cendres, lavé à l'eau faiblement acétique, à l'alcool, puis à l'éther. Le précipité et le filtre sont placés dans un creuset de porcelaine. Le filtre est incinéré. Un chauffage modéré au chalumeau élimine les traces de charbon. Nous pouvons éviter cette opération et effectuer le séchage à 130° du précipité et du filtre qui doit être taré, ainsi que nous l'avons fait pour le molybdate de plomb. Cette dernière méthode est meilleure que la précédente comme le prouve le tableau suivant:

	Méthode au nitrate de baryum et chauffage au chalumeau	Méthode au nitrate de baryum et pesée avec le filtre	Méthode au chlorure de baryum et chauffage au chalumeau	Méthode au nitrate de baryum et pesée avec le filtre
Poids théorique de molybdène en grs par litre	20 gr. 00	20 gr. 00	20 gr. 00	20 gr. 00
Poids expérimental en grs de molybdène par litre	19,95 19,95	19,91 19,90	19,93 19,95	19,71 19,84
Précision moyenne	(—0,25 %)	(—0,5 %)	(—0,3 %)	(—1,1 %)

Dans la première colonne verticale du tableau précédent, figurent les résultats des dosages faits avec le nitrate de

baryum, le filtre étant incinéré. Dans la seconde colonne, le séchage du précipité est obtenu par un chauffage d'une heure environ, dans une étuve à 130° C. Dans la troisième colonne, nous avons simplement remplacé le nitrate de baryum par le chlorure de baryum. Nous n'avons pas observé de différence sensible dans les résultats. Enfin, dans la quatrième colonne, nous donnons les poids de précipité relatifs aux dosages effectués avec une solution de nitrate de calcium en suivant la technique indiquée pour le nitrate de baryum. La précision est dans ce cas moins bonne.

δ) *Dosage des molybdates solubles sous forme
de molybdate de cadmium*

Dans les mêmes conditions expérimentales que pour la formation du molybdate de baryum, le nitrate de cadmium, donne avec les solutions de molybdates solubles, un précipité blanc, grenu, lourd, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, sauf dans l'acide nitrique très dilué et dans l'acide acétique étendu (14). La solution de molybdate alcalin à analyser est mise dans un bécher en pyrex et légèrement acidifiée par de l'acide acétique. La précipitation est faite avec une solution contenant environ 10 grs de chlorure ou de nitrate de cadmium par litre. La suite des opérations est identique à celle décrite pour le dosage sous forme de molybdate de baryum. Les conclusions sont aussi les mêmes comme il résulte de la lecture du tableau suivant:

(14) SMITH BRADBURY. — Ber. Chem. Gesell, t. 24, p. 2935, année 1891.

	Méthode au ni- trate de cad- mium et chauff- meau	Méthode au chlorure de cad- mium et chauff- fage au chalu- meau	Méthode au ni- trate de cad- mium et pesée avec le filtre
Poids théorique en en grs de molybdène par litre	20 gr. 00	20 gr. 00	20 gr. 00
Poids expérimental grs de molybdène par litre de solu- tion	19.98 20.01	20.00 20.04	19.96 20.01
Précision moyenne	0,02 %	(+0,1 %)	.0,08 %

En résumé, il est possible de doser exactement le molybdène préalablement mis sous forme de molybdate alcalin soluble par pesée soit du précipité de molybdate de baryum, soit du précipité de molybdate de cadmium. Les méthodes basées sur la formation du précipité de molybdate de calcium ou de plomb sont un peu moins précises; mais elles peuvent cependant rendre des services dans certaines analyses industrielles. De plus, nos recherches montrent que les formules proposées sont exactes et que l'anhydride molybdique donne naissance dans certaines conditions, à l'anion bivalent $[\text{MoO}^4]$. Notons enfin que les méthodes que nous venons de préciser, permettent de doser dans certains cas, le plomb, le calcium, le baryum ou le cadmium mis préalablement sous forme de sels solubles dans l'eau.

III. — LES METHODES VOLUMETRIQUES.

Plusieurs méthodes volumétriques ont été proposées pour doser le molybdène. Après examen, nous n'en avons rete-

nues que deux: celle de *Berlin* (15) basée sur la réaction suivante:



et celle où le composé molybdique est réduit en sels du molybdène trivalent par un métal tel que le zinc ou l'aluminium et ramené ensuite par une solution oxydante titrée à l'état de molybdène hexavalent. La première méthode sera étudiée plus loin. Pour le moment, indiquons seulement qu'elle ne conduit pas à des résultats concordants et que par ce fait, elle ne peut être utilisée.

La seconde méthode au contraire est excellente si l'on opère dans des conditions que nous préciserons. La solution oxydante employée est soit une solution d'iodate de potassium (16), soit une solution de permanganate de potassium (17).

METHODE DE JAMIESEN

La première façon d'oxyder (16) est basée sur la réaction:



Cette réaction se fait à froid et est immédiate. L'acidité chlorhydrique doit être assez élevée pour éviter l'hydrolyse du chlorure d'iode (18).



Cette hydrolyse régénère de l'acide iodique. La réaction primitive d'oxydation doit être modifiée de la façon suivante, si l'acidité est faible:

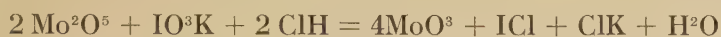


(15) *BERLIN*. — J. prakt. Chem., t. 49, p. 444. Année 1850.

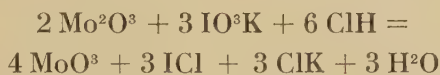
(16) *JAMIESEN*. — Am. Chem. Soc., t. 39, p. 246, année 1917.

(17) *PISANI*. — Comptes rendus, Acad. des Sciences, t. 59, p. 301, année 1864.

Dans la pratique, comme on part de solutions très acides afin d'obtenir avec certitude le degré de réduction correspondant au molybdène trivalent, cette hydrolyse n'est pas à craindre pendant la réaction d'oxydation. En effet, la présence de l'acide chlorhydrique empêche l'hydrolyse d'iode, par suite de la formation du composé ICl , HCl d'au-d'être totale ou même évite la décomposition du chlorure tant plus stable que l'acidité est plus forte (19). Nous avons pu nous rendre compte que le chlorure d'iode n'était pratiquement pas décomposé par une solution d'acide chlorhydrique deminormale. Notons ensuite, qu'à la première réaction rapide d'oxydation, se superpose une autre réaction d'oxydation, lente à froid.



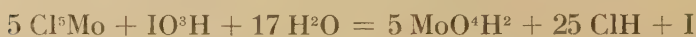
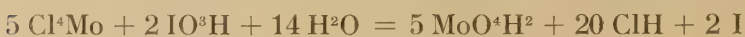
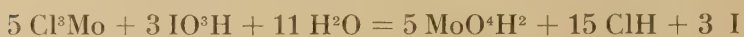
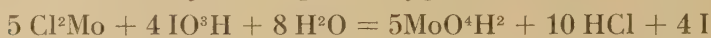
Par conséquent, au bout d'un certain temps (un à deux jours, dans nos expériences) la réaction d'oxydation se fait suivant l'équation:



déjà signalée, sous cette forme, par Jamiesen (18). Nos recherches nous ont conduits à admettre que les chlorures du molybdène divalent, trivalent et tétravalent sont rapidement ramenés à l'état de chlorure du molybdène pentavalent par l'acide iodique et que le pentachlorure de molybdène est lentement oxydé à l'état d'acide molybdique par ce dernier réactif. Par conséquent, quel que soit en milieu acide, le chlorure de molybdène dont nous partions, nous arrivons finalement, sous l'action de l'acide iodique, au degré d'oxydation représenté par l'anhydride molybdique. L'oxydation du pentachlorure de molybdène en acide molybdique, demande à froid plusieurs heures pour être totale. Par ce fait, si nous partons d'une solution de bichlorure, de trichlorure ou de tétrachlorure de molybdène,

ne et que nous l'oxydions rapidement par de l'acide iodique, nous pouvons admettre que nous n'atteindrons que le degré d'oxydation représenté par le pentachlorure de molybdène. Le défaut de la méthode ne tient donc pas à une incertitude sur le palier d'oxydation ou à une hydrolyse de l'iodure de chlore; mais à la difficulté de saisir rigoureusement la fin de l'oxydation. La liqueur primitive rouge ou brune n'est pas totalement décolorée par l'acide iodique. La solution oxydée est jaune, ce qui empêche d'observer la fin de la réaction avec certitude.

A chaud, la réaction d'oxydation est immédiate dans tous les cas; mais alors, il faut prendre de grandes précautions pour éviter l'oxydation par l'oxygène de l'air.



Bien que la méthode due à Jamiesen ne nous paraisse pas pratique, nous indiquerons rapidement la technique que nous avons suivie pour doser par ce procédé des solutions de molybdates alcalins. Nous partons d'une solution molybdique contenant [19 grs 20] de molybdène par litre. Nous en prélevons 10 cm³ que nous diluons avec 300 cm³ d'une liqueur d'acide chlorhydrique quatre fois normale, dans une fiole d'erlenmeyer fermée par un bouchon percé d'un trou par où s'engage un réfrigérant vertical terminé par un tube de verre effilé, à sa partie supérieure. Nous ajoutons 15 grs environ de zinc pur étiré en fil. L'hydrogène naissant réduit totalement l'acide molybdique à l'état de sel du molybdène trivalent. Nous verrons ultérieurement lors de la critique de la méthode de dosage de Pisani, que si l'on n'observe pas rigoureusement la technique que nous venons d'indiquer, on n'atteint pas exactement le degré de

réduction représenté par le cathion trivalent du molybdène.

L'excès de gaz hydrogène qui ne prend part à la réaction, se dégage par le tube de verre. La température de la réaction est maintenue à 60° C environ. Une fois la réduction terminée, la solution est refroidie puis filtrée sur du coton de verre qui retient les déchets de zinc inattaqué et recueillie dans un bēcher en pyrex. Ces opérations sont faites en atmosphère de gaz carbonique, les composés du molybdène de valence inférieure à six étant assez rapidement oxydés par l'oxygène de l'air. La solution oxydante d'iodate de potassium est faite de la façon suivante: nous pesons exactement 21,4 grs d'iodate de potassium préalablement desséché par un chauffage de trois heures à la température de 200°C environ, que nous dissolvons dans un litre d'eau distillée. La solution ainsi obtenue contient un dixième de molécule gramme d'iodate de potassium par litre. Nous la mettons dans une burette graduée et nous titrons la solution molybdique. La fin du titrage est indiquée par le changement de coloration. Nous passons du brun noir au jaune clair. D'après l'équation de Jamiesen, à une molécule de sesquioxyde de molybdène à oxyder correspond une molécule d'iodate de potassium. Puisque nous avons utilisé 10 cm³ d'une solution contenant 2/10 de molécule gramme d'anhydride molybdique par litre que nous avons réduits à l'état de trichlorure de molybdène, nous devons utiliser 10 cm³ de solution d'iodate. Les résultats expérimentaux sont: 10 cm³ 2 — 10 cm³ 1 — 9 cm³ 8 pour des dosages rapides en milieu acide. Pour la transformation totale du sesquioxyde de molybdène en anhydride molybdique, il faut théoriquement, utiliser 15 cm³ de la solution d'iodate. L'expérience nous a donné les nombres suivants:

Au bout de 5 heures..	11,5 cm ³ — 11,0 cm ³
Au bout de deux jours	14,7 cm ³ — 14,8 cm ³
Au bout de trois jours..	14,7 cm ³ — 14,8 cm ³

Dans les deux cas, la précision est d'environ 1,5 %.

Si nous partons de 10 cm³ d'une solution de tétrachlorure de molybdène contenant 2/10 de molécule gramme de réactif par litre, l'acidité chlorhydrique étant aux environs de la normalité, et si nous dosons avec la même solution d'iodate, nous obtenons les résultats suivants:

Dosage immédiat 4,9 cm³ — 4,9 cm³ de solution d'iodate.

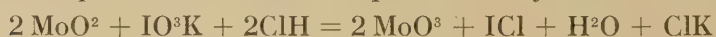
Dosage au bout de 5 heures: 6,4 cm³ — 6,1 cm³.

Au bout de trois jours: 9,8 cm³ — 10,1 cm³.

Nous pouvons donc admettre la réaction immédiate:



suivie de la réaction lente d'oxydation déjà indiquée de l'oxyde du molybdène pentavalent en anhydride molybdique, ce qui nous conduit à l'équation d'oxydation totale:



En admettant les deux équations proposées, nous aurions dû utiliser successivement 5 cm³ et 10 cm³ de solution d'iodate. Nous pouvons conclure que la précision est d'environ 1,5 %, comme dans l'exemple d'oxydation du trichlorure de molybdène.

Effectuons ces oxydations à chaud. Pour cela, mettons dans un ballon de pyrex la solution réduite correspondant dans chaque cas 10 cm³ d'une solution contenant 2/10 d'atome gramme de molybdène par litre et 20 cm³ de solution d'iodate de potassium à 1/10 de molécule gramme par litre. Le ballon est bouché par un bouchon percé de deux trous. Par ces trous, s'engagent deux tubes de verre. L'un de ces tubes communique avec un générateur de gaz carbonique bien exempt d'air, l'autre avec un réfrigérant descendant vertical dont l'extrémité plonge dans une solution

saturée de carbonate acide de sodium. Avant le chauffage, tout l'appareil est saturé de gaz carbonique. Dès que le mélange rentre en ébullition, l'iode distille et se condense partiellement dans le réfrigérant et dans la solution bicarbonatée où il est dosé avec une solution contenant 1/10 de molécule gramme d'hyposulfite de sodium par litre. Le peu d'iode retenu par le réfrigérant est entraîné quand l'opération est terminée, par un lavage à l'alcool.

Le carbonate acide de sodium sert à neutraliser l'acide chlorhydrique distillé et qui détruirait l'hyposulfite. De plus, contrairement au carbonate neutre de sodium, il ne réagit pratiquement pas sur l'iode.

Dans le cas du titrage de 10 cm³ d'une solution de trichlorure de molybdène à 2/10 de molécule gramme par litre, trois dosages d'iode par une solution d'hyposulfite de sodium à 1/10 de molécule gramme par litre, nous ont donné les résultats suivants :

11,9 cm³ — 11,9 cm³ — 11,9 cm³ d'hyposulfite, alors que la théorie suivant l'équation, que nous avons proposée — (voir page 28) donne 12 cm³.

Dans le cas du titrage de 10 cm³ d'une solution de tétrachlorure de molybdène à 2/10 de molécule gramme par litre, nous avons trouvé: 7,9 cm³ — 8 cm³ — 8,1 cm³ de solution d'hyposulfite alors que la théorie exige 8 cm³.

Dans le cas du titrage de 10 cm³ d'une solution de pentachlorure de molybdène à 2/10 de molécule gramme par litre, nous avons utilisé 4,1 cm³ — 4,1 cm³ — 4,1 cm³ de solution d'hyposulfite tandis que la théorie prévoit 4 cm³.

Dans ces expériences, la précision n'est pas supérieure à celle des expériences à froid. De plus cette dernière méthode est bien moins pratique que celle de Jamiesen parce qu'elle exige des opérations complémentaires délicates par suite de l'oxydation de l'air à éviter.

Méthode de Pisani

La méthode d'oxydation par le permanganate de potassium a été indiquée pour la première fois par Pisani (17) d'une façon très succincte. La solution de molybdates alcalins réduite par l'hydrogène naissant engendré dans l'attaque du zinc par l'acide chlorhydrique ou sulfurique est oxydée par une solution titrée de permanganate de potassium qui transforme le molybdène trivalent en molybdène hexavalent. Au fur et à mesure que nous ajoutons le réactif oxydant, la solution molybdique primitivement rouge ou noire suivant la concentration se décolore et devient franchement incolore. A ce moment, une seule goutte de solution permanganique suffit pour colorer en rose la liqueur. Ce virage qui indique la fin de la réaction d'oxydation est toujours net. Divers auteurs ont critiqué cette méthode simple et rapide, non sur le degré d'oxydation réalisé au moyen du permanganate ni sur la netteté du virage; mais sur le degré de réduction réellement atteint. Alors que Schiff (20) commentant les résultats de Pisani (17) et de Macagno (21) admet que la réduction par l'hydrogène naissant engendré dans l'attaque du zinc par l'acide chlorhydrique permet d'obtenir rigoureusement le cation molybdène trivalent, Wernecke (22) au contraire affirme qu'il n'a pu atteindre que le degré de réduction représenté par l'oxyde $[\text{Mo}^{12} \text{O}^{19}]$ et qu'il n'est jamais arrivé au sesquioxyde Mo^2O^3 .

(18) KASIE. — J. Prakt. chem. t. 11, p. 250, année 1875.

(19) SCHUTZENBERGER. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 84, p. 389, année 1887.

(20) SCHIFF. — Berichte, t. 8, p. 258, année 1875.

(21) MACAGNO. — Gaz. Chimica, t. 4, p. 567.

(22) WERNCKE. — Zeitschrift fur analy. chem. t. 14, p. 1, année 1875.

Par contre, Von der Pfordten (23) a dépassé ce dernier degré de réduction et obtenu l'oxyde $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}^7$ qu'il considère comme un mélange de sesquioxyde et de protoxyde MoO suivant la proportion de 2 molécules de sesquioxyde pour une molécule de protoxyde.

- Adolphe Carnot (24) estime que la méthode de Pisani est excellente en opérant de la façon suivante: « On dissout 0,3 gr. d'anhydride molybdique dans 50 à 60 cm^3 d'acide chlorhydrique à 27 %. On introduit 10 grs de zinc en copeaux. Quand la liqueur devient jaune, on la refroidit et la décante dans une capsule de porcelaine où l'on a mis 40 cm^3 environ d'acide sulfurique étendu et 20 cm^3 d'une solution contenant 200 grs de sulfate de manganèse par litre. On ajoute un volume égal d'eau. On introduit au moyen d'une burette, une quantité suffisante de solution étendue de permanganate de potassium, juste pour faire apparaître dans la liqueur après une vive agitation, une coloration rose persistante qui indique l'oxydation complète. Les résultats sont exacts. Récemment Kassler (25) est arrivé aux conclusions suivantes :

1° En vase ouvert, la réduction en milieu sulfurique par du zinc grossièrement pulvérisé est plus particulièrement recommandable.

2° On obtient la réduction quantitative de l'anhydride molybdique en sesquioxyde de molybdène, en 15 minutes, en utilisant pour 0,3 gr. d'anhydride molybdique dissous dans 300 cm^3 d'eau, 10 grs de zinc et 300 cm^3 d'acide sulfurique à 50 %.

Etant donné les opinions diverses émises sur la valeur de

(23) VON DER PFORDTEN. — Berichte, t. 15, p. 1925, année 1882.

(24) Adolphe CARNOT. — Traité d'analyse chimique, édition 1904, tome 2, page 767.

(25) KASSLER. — Zeit. anal. Chem., t. 75, p. 457-466; année 1928.

la méthode de Pisani, nous avons jugé nécessaire d'étudier minutieusement la réduction des molybdates par le zinc en milieu acide.

Nous avons d'abord reconnu qu'il ne convenait pas d'opérer en milieu chlorhydrique, surtout lorsqu'il faut utiliser des concentrations en acide assez élevées. Ceci tient à ce que le permanganate de potassium est détruit par l'acide chlorhydrique avec mise en liberté de chlore. Au contraire, l'acide sulfurique même pour de fortes concentrations n'attaque pas ce réactif. C'est ainsi que si nous versons dans 10 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 50 %, une goutte d'une solution à 6,32 grs de permanganate de potassium par litre, nous obtenons une coloration rose persistante qui prouve que ce corps s'est bien conservé dans la liqueur cependant très acide.

Le zinc pur employé doit être sous une forme telle qu'il soit assez lourd pour rester au fond du récipient et qu'il présente une grande surface. S'il est trop léger, il gagne la surface de la solution et la réduction est incomplète. Deux sortes de zinc nous ont paru répondre entièrement à ces conditions: le zinc étiré en fils longs d'un centimètre environ et le zinc en petites feuilles carrées et minces. Dans tous les cas, le zinc utilisé est pur en ce sens qu'il ne contient que quelques traces de corps tels que le fer, susceptibles de réduire la solution permanganique. C'est ainsi que 10 grs de ce zinc attaqués par une solution d'acide sulfurique obtenue en ajoutant 75 cm³ d'eau à 25 cm³ d'acide à 62° Baumé, donnent une liqueur à peu près exempte de crasse et qui, après filtration, réduit seulement 0,1 cm³ d'une solution à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre. Etant donné que nous connaissons le poids de zinc introduit pour la réduction, il nous est possible de tenir compte de cette

faible cause d'erreur si nous admettons que le métal employé contient uniformément les impuretés réductrices.

Les résultats des dosages que nous donnerons sont tous corrigés de cette façon.

Comme l'oxygène de l'air oxyde toujours les sels de molybdène pour les ramener vers la forme stable que représente l'acide molybdique, nous avons imaginé un appareil les protégeant bien contre cette action d'ailleurs plus ou moins rapide suivant la surface de contact, la température, la valeur de la valence du molybdène obtenue, l'acidité et les corps étrangers contenus en même temps que les sels molybdiques dans la solution.

Cet appareil (fig. 1, page 36) est composé d'un flacon d'erlenmeyer en pyrex d'un litre environ (A), muni d'une tubulure latérale (H), d'un flacon à 3 tubulures (C), d'une capacité de un à deux litres, d'un flacon d'erlenmeyer d'un litre environ (B), d'une burette graduée (G) terminée par une pointe longue.

Le fond du flacon (C) doit être à la hauteur du col de l'erlenmeyer (A). La base de ce dernier doit être sur le même niveau que le col de l'erlenmeyer (B).

Le flacon à 3 tubulures (C), communique avec l'atmosphère par le tube coudé (E) et avec l'erlenmeyer (A) par le tube (DR₂H). Le robinet à trois voies R₂ permet au liquide du flacon (C) de s'écouler dans l'erlenmeyer (A), dès que par injection d'air par le tube (E), on augmente la pression dans le flacon (C), et au gaz carbonique dégagé par le générateur (L), de pénétrer dans l'erlenmeyer (A). Le tube à ampoule (F, R₁) sert à introduire du liquide dans le flacon (C). L'erlenmeyer (A) est bouché par un bouchon de caoutchouc à 2 trous, par où s'engagent le tube à ampoule (R₃) très court qui sert à verser du liquide, et le tube à

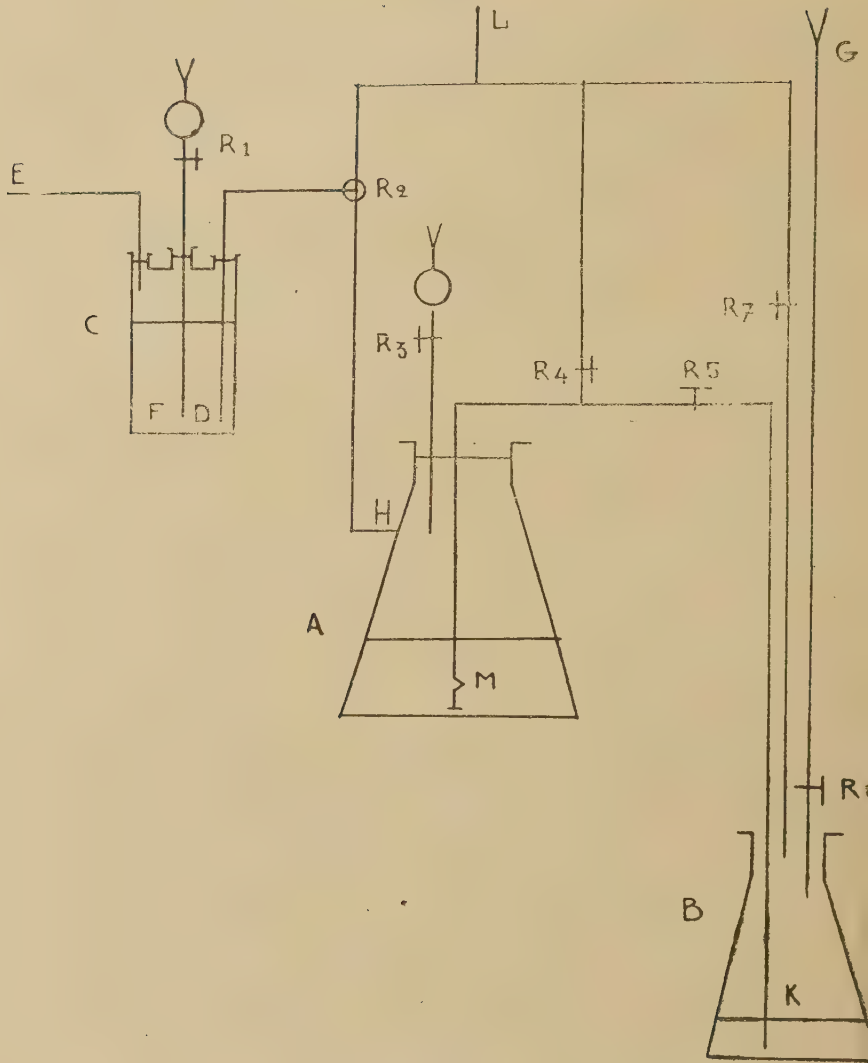


FIG. I

gros diamètre (MR₅K). L'extrémité de ce tube touche presque le fond de l'erlenmeyer (A). Entre cette extrémité et l'étranglement (M) est placé du coton de verre. Le robinet (R₄) permet d'injecter du gaz carbonique dans les erlenmeyers (A) et (B). Le robinet R₅ sert à l'écoulement du

liquide de l'erlenmeyer (A) dans l'erlenmeyer (B). Pour la facilité des manipulations, les voies de communication du générateur (L) aux robinets (R_2) et (R_4) sont des tubes de caoutchouc. Le fonctionnement de l'appareil est le suivant: la solution molybdique à réduire est mise en même temps qu'un poids de zinc connu dans l'erlenmeyer (A). Le flacon (C) est à moitié rempli d'une solution d'acide sulfurique minormale. L'extrémité (K) du tube (MR_5K) plonge dans de l'eau. La burette (G) contient une solution à [3,16 grs] de permanganate de potassium par litre, dont on verse à l'avance un volume connu dans l'erlenmeyer (B). Par le jeu des robinets (R_4), (R_5), (R_2), on purge d'air tout l'appareil, puis on ferme les robinets (R_4) et (R_5). A ce moment, par le tube à ampoule (R_3), on verse une quantité déterminée de solution sulfurique. L'hydrogène se dégage par le tube (HR_2D) dans le flacon (C) puis par le tube coudé (E), dans l'air. La température de la solution soumise à la réduction atteint 50 à 60°. S'il n'en est pas ainsi, on met l'erlenmeyer (A) dans un bain-marie. Si par hasard, du liquide monte dans la première partie du tube (MR_5K), il suffit d'ouvrir le robinet (R_4) pour qu'il soit refoulé par le gaz carbonique. Quand tout le zinc a été transformé en sulfate de zinc, on met le générateur (L) en communication avec l'erlenmeyer (A) et l'on ouvre le robinet (R_5).

Le liquide soumis à la réduction s'écoule dans l'erlenmeyer (B) où il est oxydé au fur et à mesure par la solution permanganique en présence de gaz carbonique amené par le tube (LR 7). Le coton de verre retenu par l'étranglement (M) arrête toutes les crasses du zinc. Après l'opération, ce même coton de verre peut resservir. Il suffit de plonger l'extrémité (M) du tube (MR_5K) dans de l'acide nitrique, puis de la laver abondamment à l'eau. Généralement, les crasses sont dissoutes ou chassées.

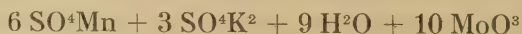
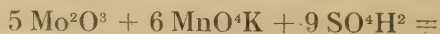
Quand le siphonage du liquide de l'erlenmeyer (A) est terminé, on met ce dernier en communication avec le flacon (C) et par (E) on injecte de l'air. La solution sulfurique gagne l'erlenmeyer (A) qu'elle lave. Par un nouveau siphonage, cette solution de lavage est déversée dans l'erlenmeyer (B). On doit par précaution, recommencer ces deux dernières opérations deux ou trois fois. Dans ces conditions, on est sûr que toute la solution molybdique a passé dans l'erlenmeyer (B). Il est facile de constater qu'avec ce montage, la réduction s'effectue totalement à l'abri de l'air. Notons aussi que pendant le dosage, l'erlenmeyer (B) est constamment agité et que du gaz carbonique arrive sur la liqueur à oxyder. Le terme de l'oxydation est atteint quand la coloration rose est persistante.

Dans les séries d'expériences que nous allons commenter, nous partons chaque fois de 10 cm³ d'une solution de molybdate alcalin contenant exactement 14,256 grs d'anhydride molybdique par litre.

La théorie qui permet de calculer le nombre de cm³ d'une solution à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre, nécessaires pour oxyder la liqueur précédente soumise à la réduction, est basée sur les réactions suivantes :



d'où nous tirons la réaction globale :



A la formation de [144×10] grs d'anhydride molybdique correspond la réduction de [6×158] grs de permanganate de potassium. A 144:3 = 48 grs d'anhydride molybdique correspondent 31,6 grs de permanganate ou 10.000 cm³ de solution à 3,16 grs par litre.

Donc à [0,14256 gr.] d'anhydride molybdique réduits sous forme de sesquioxyde de molybdène correspondent

$0,14256 \times 10.000 : 48 = 29,7 \text{ cm}^3$ de solution à 3,16 grs de permanganate par litre.

Dans une première série d'expériences de réduction, nous partons, ainsi que nous l'avons déjà dit, de 10 cm^3 d'une solution à 14,256 grs d'anhydride molybdique par litre et de 100 cm^3 d'une solution contenant 150 cm^3 d'acide sulfurique à 62° Baumé par litre. La solution titrée utilisée est de 3,16 grs de permanganate de potassium par litre. La seule variable dans les expériences relatées dans le tableau suivant, est le poids de zinc en fil utilisé.

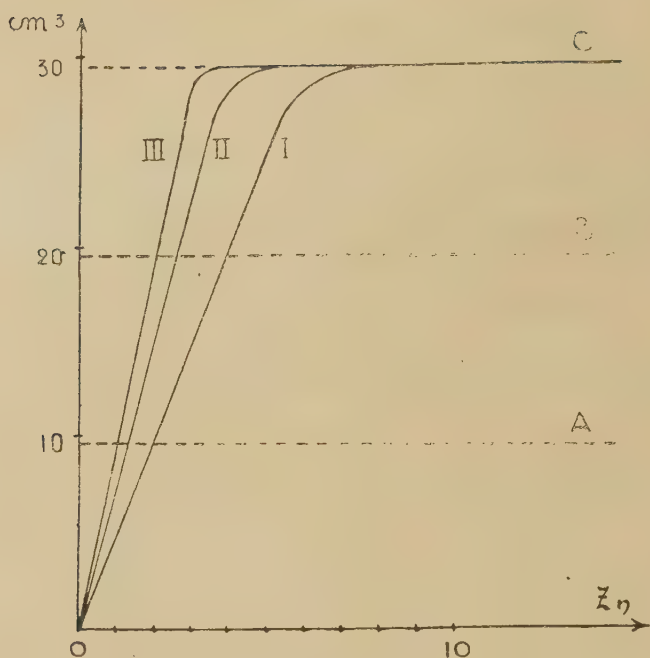
Poids en grammes de zinc en fil utilisé	Nombre de cm^3 s de solution permanganique
1 gr.	6 cm^3 0
2	11,2
3	16,7
4	21,6
5	27,1
6	29,1
7	29,7
	29,7

Si l'on représente sur un graphique cartésien, les résultats précédents en portant en ordonnée le nombre de cm^3 de solution permanganique employés et en abscisse le poids de zinc, on obtient comme courbe représentative d'abord une droite passant par l'origine suivie d'une courbe très infléchie qui la raccorde à un palier horizontal (graphique 1, courbe 1, page 40).

Pour un poids de zinc inférieur à 6 grs, la réduction n'a pas été complète, bien qu'il y ait dans tous les cas du métal et de l'acide en quantités telles qu'il se dégage assez d'hydrogène pour réduire tout l'anhydride molybdique en sesquioxyde de molybdène. Le liquide n'est donc pas suffisamment en contact avec le zinc en réaction.

Faisons une seconde série d'expériences avec pour va-

GRAPHIQUE I



Abscisses: poids en grs de zinc

ordonnées: cm^3 de solution à 3,16 grs de MnO^4K par litre

A: palier qui correspondrait à Mo^2O^5

B: palier qui correspondrait à MoO^2

C: palier qui correspondrait à Mo^2O^5

riables l'acidité sulfurique et le poids de zinc. Les résultats sont contenus dans le tableau suivant :

Poids de zinc en fil employé	Nombre de cm^3 s l'eau introduit	Nombre de cm^3 s d'une solution à 150 cm^3 s d'acide sulfurique à 62° Baumé par litre	Nombre de cm^3 s de solution per- manganique
20 grs	150 cm^3	50 cm^3	29,7
20	100	100	29,6
20	50	150	29,8
30	50	150	29,7
40	0	200	29,9
40	0	200	30,0

Théoriquement, comme nous l'avons montré, nous de-

vons trouver 29,7 cm³ de solution permanganique. Par conséquent, le palier atteint expérimentalement correspond avec une grande exactitude au degré de réduction invoqué déjà par Pisani. Dans le cas où l'acidité est très grande ainsi que le poids de zinc, la réduction est légèrement accrue. Il ne semble pas que cela puisse être attribué à des erreurs d'expérience. Même dans ce cas, la différence est si faible que le méthode de Pisani peut être considérée comme très précise.

Si nous remplaçons le zinc en fil par du zinc en feuilles minces mais suffisamment lourdes pour rester au fond du récipient, dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui nous ont conduits aux résultats représentés par la courbe 1 du graphique 1, nous obtenons de nouveaux résultats que traduisent la courbe 2, du graphique 1 (page 40) et le tableau suivant:

Poids de zinc en feuille	Nombre de cm ³ s de solution permanganique
1 gr.	9 cm ³ 3
2	17,6
3	26,1
4	29,2
5	29,7
8	29,7

Le rendement de réduction est nettement accru par l'agrandissement des surfaces métalliques réagissantes; mais le palier de réduction est encore le même.

Si nous employons une solution d'acidité plus faible que dans la série d'expériences précédentes — 300 cm³ d'une solution contenant 40 cm³ d'acide sulfurique à 62° Baumé par litre — les résultats sont différents comme le prouvent la courbe 3 du graphique 1 (page 40) et le tableau suivant:

Poids de zinc en feuille	Nombre de cm ³ de solution permanganique
1	10,6
2	20,0
3	29,2
4	29,7
5	29,8
6	29,7

Nous avons à nouveau obtenu le degré de réduction correspondant au molybdène trivalent.

La différence essentielle entre cette série d'expériences et les précédentes tient à ce qu'il faut maintenir, en fin de réaction, la température aux environs de 70°C. La réduction est aussi beaucoup plus lente. La courbe représentative est analogue aux précédentes; mais elle est plus rapprochée de l'axe des ordonnées. Le rendement de réduction est donc augmenté. L'hydrogène naissant, engendré moins rapidement, se trouve en contact avec plus de molécules à réduire.

Quelle que soit l'acidité, il y a toujours un minimum de zinc d'une forme déterminée, à utiliser pour atteindre la réduction totale. Celui-ci réalisé, même dans les cas de fortes acidités, la précision de la méthode de Pisani est satisfaisante. Dans la pratique, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à l'appareil assez compliqué que nous avons décrit. Il ne nous a servi qu'à démontrer que la réduction pratiquée par Pisani conduit avec sûreté à l'oxyde du molybdène trivalent. Nous indiquerons ici une méthode qui nous a toujours donné des résultats corrects (26).

Pesons par exemple 0,3033 gr. d'anhydride molybdique pur que nous mettons dans une fiole d'erlenmeyer en pyrex.

(26) CARRIÈRE et LAUTIE. — Comptes rendus, t. 194, p. 1167, année 1932.

Avec un peu d'eau, nous faisons une pâte. Nous versons ensuite 30 cm³ environ d'acide sulfurique à 62° Baumé. Nous obtenons ainsi une solution jaune clair que nous étendons par addition de 120 cm³ d'eau. Nous ajoutons environ 15 grs de zinc pur étiré en fils d'un centimètre de long ou coupé en feuilles minces. La réduction s'effectue à 60°C. En fin de réaction, nous filtrons sur du coton de verre qui retient les crasses du zinc, la liqueur molybdique que nous titrons avec une solution à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre. Toutes ces opérations sont effectuées à l'abri de l'air. Pour cela, il suffit de faire arriver un tube à dégagement de gaz carbonique dans l'erlenmeyer où elle est recueillie pour le titrage.

Le dosage permanganométrique donne: 63,7 cm³. La correction due à la présence du fer est de 0,3 cm³.

Donc le poids d'anhydride molybdique est égal à $[63,7 - 0,3] \times 48 : 10.000 = 0,3043$ gr. La précision est d'environ 0,33 %.

Méthode de Pisani modifiée par M. Denigès

M. Denigès (27) a modifié la méthode de Pisani en remplaçant le zinc par l'aluminium en feuilles très minces. Dans un matras d'une contenance de 400 à 500 cm³, il introduit le produit molybdique contenant environ 40 milligrs de molybdène, puis ajoute 40 cm³ d'eau, 4 cm³ d'acide sulfurique à 62° Beaumé et 0 gr. 10 de feuille d'aluminium. Le matras est muni d'un réfrigérant à reflux et la solution est portée rapidement à l'ébullition qu'il maintient pendant une heure et demie. Au bout de ce temps, le métal ayant totalement disparu, la liqueur est refroidie et dosée

(27) DENIGES. — Comptes rendus, t. 184, p. 330; année 1927.

avec une solution à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre. L'auteur admet qu'il obtient très exactement l'oxyde Mo^3O^5 , c'est-à-dire un oxyde correspondant à un degré de réduction inférieur à celui de l'oxyde Mo^2O^3 . Nous avons pensé qu'il avait en réalité dans sa solution un mélange de bioxyde défini, par suite d'une réduction insuffisante.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons eu recours à l'appareil précédemment décrit. Dans chaque expérience dont nous allons rendre compte, nous partons de 10 cm³ d'une solution à 14,256 grs d'anhydride molybdique par litre et de 400 cm³ d'une solution à 150 cm³ d'acide sulfurique à 62° Baumé par litre. Seul le poids d'aluminium pur étiré en fil que nous employons varie. Il est ici nécessaire de produire une douce ébullition pendant la longue durée de la réduction. Il faut en conséquence, mettre entre le tube latéral (H) de l'erlenmeyer (A) et le robinet à 3 voies (R₂) — voir fig. 1, page 36 — un réfrigérant ascendant vertical qui condense la vapeur d'eau. Le tableau suivant résume une série d'expériences.

Poids d'aluminium	Nombre de cm ³ de solution permanganique
1 gr.	12 cm ³ 0
2	21.6
3	28.7
4	29.8
8	29.6

Ce tableau montre que, comme dans le cas zinc, nous avons atteint le palier correspondant au sesquioxyde de molybdène. A poids égal, l'aluminium réduit beaucoup plus que le zinc. Ceci tient sans doute à la moins grande vivacité de la réaction, plutôt qu'à une plus grande activité de l'aluminium. La réaction précédente est considérable-

ment accélérée, en utilisant de l'aluminium spécialement préparé. L'aluminium en fil à utiliser est lavé avec une solution faiblement alcaline puis à l'eau pure. Il est alors minutieusement séché au papier buvard et plongé dans du mercure pur. Après une agitation violente de plusieurs minutes, il est retiré essuyé et conservé dans de l'huile de paraffine. Cet aluminium est très facilement oxydé par l'air humide et entièrement transformé en alumine par l'eau (29). Il est certain que les chocs de l'aluminium contre le mercure ont suffi pour qu'il se fasse un amalgame. Cependant, il ne peut y avoir que des traces de ce corps puisque Gustave Le Bon (28), pas plus que nous-mêmes, n'a pu déceler du mercure dans l'aluminium ainsi activé. Quelle que soit l'hypothèse admise, le fait essentiel pour nous est que cet aluminium réduit plus rapidement les solutions molybdiques que le métal non préparé et qu'il n'introduit pratiquement pas de corps susceptibles de fausser le dosage permanganométrique.

Notons aussi qu'une solution de molybdate alcalin neutre ou alcaline est réduite par l'aluminium activé. Ce dernier se recouvre d'une pellicule grise d'hydrate de molybdène trivalent rapidement oxydé en acide molybdique si la solution n'est pas protégée par du gaz carbonique ou de l'azote. L'aluminium non activé est inactif vis-à-vis de la solution molybdique neutre et donne beaucoup moins d'hydrate de molybdène trivalent par réduction d'une solution molybdique alcaline que l'aluminium activé réagissant dans les mêmes conditions expérimentales.

(28) Gustave LE BON. — Comptes rendus Acad. des Sciences, t. 131, p. 706, année 1930.

CHAPITRE II

LE MOLYBDENE

Le molybdène isolé pour la première fois en masse assez grande par le savant suédois Hjelm (29), s'obtient commodément par réduction d'un oxyde de molybdène, de préférence l'anhydride molybdique ou le bioxyde de molybdène, par l'hydrogène (29, 30, 31 et 32) à une température supérieur à 500°C. (33). Les oxydes peuvent être remplacés par les chlorures (34) ou par les sulfures du molybdène (35). Il est plus économique d'utiliser le charbon à la place de l'hydrogène (36, 37) ; mais on obtient alors du molybdène contenant jusqu'à 4 % de carbone. Moissan (38) au four électrique a pu obtenir par réduction par le charbon de

(29) HJELM. — Vet. akad handl., t. 50, p. 81, année 1790.

(30) WOHLER. — An. Chem. pharm. liebig, t. 94, p. 255, année 1855.

(31) RAMMELSBERG. — An. phy. Chem. Pogg., t. 127, p. 284, année 1866.

(32) DEBRAY. — Comptes rendus, t. 66, p. 732, année 1868.

(33) GUICHARD. — An. ch. phys., t. 23, p. 507, année 1901.

(34) WOHLER et VSLAR. — An. chem. pharm. lieb., t. 94, p. 256, p. 1855.

(35) VAN DER PFORDTEN. — Ber. Chem. Gesell., t. 17, p. 732, année 1884.

(36) HJELM. — Vet. Akad. Handl., p. 280, année 1788.

(37) BUCHOLTZ. — Vet. Akad Handl, p. 145, année 1825.

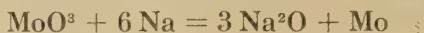
sucrer, du molybdène à peu près pur (39). Stavenhagen (40) a réalisé la réduction de l'anhydride molybdique par l'aluminium. Depuis les perfectionnements du procédé aluminothermique de Goldsmith, cette méthode d'obtention est devenue pratique (41).

Nous avons essayé à notre tour, de produire du molybdène pur par voie chimique et par voie électrochimique.

Méthodes chimiques

1° Obtention du molybdène par réduction de l'anhydride molybdique au moyen du sodium.

Nous avons utilisé comme réducteur le sodium :



Dans une nacelle de quartz, nous mettons environ 2 grs d'anhydride molybdique pur et 3 grs de sodium. La nacelle est alors placée dans un tube à combustion en quartz.

Nous créons dans ce tube une atmosphère inerte par rapport aux corps en présence, pendant toute la durée de l'expérience. Il suffit pour cela de faire passer continuellement un courant d'azote bien exempt d'oxygène. Nous chauffons graduellement le tube à combustion par une rampe à gaz. Le sodium dès 96°C, fond et attaque l'anhydride molybdique. La masse noircit. Nous maintenons pendant 3 heures la température vers 700-750°C. Au bout de ce laps de temps, nous arrêtons le chauffage et laissons refroidir l'appareil tout en maintenant le passage du courant d'azote. La nacelle refroidie, nous la plongeons dans un

(38) MOISSAN. — Comptes rendus, t. 116, p. 1225; année 1893; t. 120, p. 1320, année 1895.

(39) GUICHARD. — Comptes rendus, t. 122; p. 1270; année 1896.

(40) STAVENHAGEN. — Ber. Chem. Gesell, t. 32, p. 3065, p. 1899.

(41) BILTZ et GASTNER. — D. Ch. G., t. 39, p. 3370, année 1906.

bécher plein d'eau bouillante. Le sodium qui n'a pas participé à la réduction, a été éliminé à la fois par évaporation et par distillation. L'oxyde de sodium se dissout dans l'eau chaude. Il reste au fond du bécher une poudre d'un gris sombre à reflets métalliques qui est lavée jusqu'à ce que l'eau chaude de lavage ne soit plus alcaline. Recueillie, puis séchée entre des papiers buvard, elle est abandonnée dans un dessiccateur à acide sulfurique en atmosphère de gaz carbonique. Dans une expérience, nous avons ainsi obtenu [1,0418 gr.] de produit qui mis dans une nacelle de porcelaine a été chauffé à 250° en atmosphère d'azote. Après ce séchage d'une durée d'une heure, il a pesé [1,0409 gr.], soit très sensiblement le même poids. Le produit est donc anhydre. Versons sur lui, goutte à goutte de l'acide nitrique à 38° Baumé. Le corps s'oxyde et devient blanc. Chauffons doucement à l'air jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs acides.

Le produit anhydre obtenu pèse [1 gr. 5634]. C'est de l'anhydride molybdique pur.

Le poids théorique d'anhydride molybdique obtenu à partir de [1 gr. 0409] de molybdène est: $144:96 \times 1.0409 = 1,5613$ gr.

La différence est de 0,13 %. Par conséquent, nous avons bien isolé du molybdène pur.

La méthode analytique précédente peut être modifiée. Il suffit de chauffer pendant quelques heures le molybdène à 500° en présence d'air pour le transformer, comme avec l'acide azotique, en anhydride molybdique. Ce procédé de dosage a le défaut d'être moins rapide que celui déjà indiqué. Le rendement de la méthode d'obtention du molybdène par réduction de l'anhydride molybdique par le sodium, est d'environ 80 %. En effet, à partir de 2 grs d'anhydride, nous aurions dû obtenir $96:144 \times 2 = 1,333$ gr.

de molybdène et non [1,041 gr.], ce qui fait un rendement de $1,041 : 1,333 \times 100 = 78 \%$. Dans une seconde expérience où nous partons de 3 grs d'anhydride molybdique et de 6 grs de sodium, nous avons obtenu [1,6183 gr.] de produit insoluble dans l'eau et qui est du molybdène comme le prouve l'opération d'oxydation qui nous donne [2 gr. 4292] d'anhydride molybdique alors que la théorie prévoit $[144 : 96 \times 1,6183] \doteq 2,4274$ grs.

Dans ce cas le rendement à partir de 3 grs d'anhydride molybdique utilisés est de $1,618 : 2 \times 100 = 80,9 \%$.

La méthode proposée fournit du molybdène pulvérulent, à reflets métalliques et pur.

Cependant, elle présente quelques inconvénients: le sodium est un métal coûteux, la manipulation est assez délicate, le rendement n'excède pas 80 %.

2° Obtention du molybdène à partir de l'amalgame de molybdène :

Un très grand nombre de métaux donnent avec le mercure des composés appelés amalgames (42). Ces amalgames s'obtiennent de diverses façons suivant le métal considéré.

Les métaux alcalins, alcalinoterreux, le magnésium, le zinc, l'aluminium, l'argent, le platine... se dissolvent facilement dans le mercure pourvu qu'ils aient été préalablement décapés, soit à la température ordinaire, soit à une température plus élevée mais inférieure toutefois à 200°. Le fer pur ne se dissout pas directement dans le mercure; mais il donne des amalgames si l'on a soin de mélanger les copeaux de fer pur à de l'alun ferrique ammoniacal. En général, pour ces métaux, l'accroissement de pression

(42) MOISSAN. — Traité de Chimie Minérale, édit. 1905, tome V, p. 381 à 814.

et l'élévation de température favorisent la formation d'amalgames.

La seconde méthode de préparation des amalgames, consiste à verser une solution saturée d'un sel du métal sur l'amalgame de sodium. C'est ainsi qu'on opère pour les métaux alcalinoterreux, l'aluminium, le cadmium, le chrome, le cobalt, le fer, le manganèse, le nickel, le plomb, le zinc...

La troisième méthode, beaucoup plus générale, est basée sur l'électrolyse d'un sel approprié dans un appareil à cathode de mercure. L'ion métallique se décharge sur le mercure pendant le passage du courant, et la plupart du temps s'y dissout. Par ce procédé, on obtient les amalgames d'aluminium, d'ammonium, d'antimoine, d'argent, de baryum, de bismuth, de cadmium, de calcium, de chrome, de cobalt, de cuivre, d'étain, de fer, d'iridium, de lithium, de magnésium, de manganèse, de molybdène, de nickel, d'or, d'osmium, de platine, de plomb, de potassium, de rubidium, de strontium, de thallium, de vanadium, de zinc, de zirconium...

Nous avons obtenu un amalgame de molybdène en mettant une solution saturée de trichlorure ou de pentachlorure de molybdène en contact avec l'amalgame de sodium ou d'aluminium. L'amalgame de sodium est obtenu en plongeant des fragments de sodium piqués au bout d'une longue pointe en fer, dans du mercure pur chauffé à 90°C. L'amalgame d'aluminium est obtenu en plongeant dans du mercure pur et tiède, des lames d'aluminium décapées à la potasse, puis lavées à l'eau, à l'alcool, enfin avec de l'eau saturée de chlorure mercurique et en dernier lieu minutieusement essuyées. Le mercure est purifié en l'obligeant plusieurs fois à filtrer à travers de petits trous percés dans du buvard, puis à s'écouler lentement et goutte à goutte

dans une solution de nitrate mercurieux. Le mercure recueilli est pratiquement pur.

Pour augmenter le rendement dans l'obtention de l'amalgame, nous avons opéré différemment.

Dans une nacelle de porcelaine, nous mettons du pentachlorure de molybdène solide et de l'amalgame d'aluminium, le premier réactif étant en excès. La nacelle est introduite dans un tube à combustion dans lequel circule un courant d'azote. Nous chauffons à 200°. Le pentachlorure de molybdène fond et réagit sur l'amalgame.



Cette réaction est à la fois une réaction de Berthelot et une réaction de Berthollet.

En effet, l'aluminium a plus d'affinité pour le chlore que le molybdène et, dans nos conditions expérimentales, le déplacement de l'équilibre se fait dans le sens de la production du chlorure d'aluminium, corps le plus volatil.

Le chlorure d'aluminium dont le point d'ébullition est 186°, distille au fur et à mesure qu'il est produit. En fin d'opération, nous élevons la température jusqu'à 280° de façon à chasser par distillation l'excès de pentachlorure inutilisé. Ce dernier bout à 268°. Il ne reste plus dans la nacelle, que l'amalgame de molybdène.

Férée (43) a obtenu cet amalgame en électrolysant une solution riche en chlorhydrine molybdique dans un électrolyseur à cathode de mercure. Merrill et Russel (44) sont arrivés au même résultat en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. La solution qui nous a semblé la meilleure se rapproche assez de celle de Férée. Nous saturons par une ébullition de plusieurs heures, de l'eau

(43) FÉRÉE. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 122, p. 733, année 1896.

(44) MERRILL et RUSSEL. — Chem. soc., t. 10, p. 2389, année 1929.

par de l'anhydride molybdique. Ensuite nous versons de l'acide chlorhydrique à 22° Baumé, jusqu'à avoir une solution demi-normale par rapport à cet acide. Nous mettons dans un bécher en pyrex dans le fond duquel est soudée une tubulure munie d'un robinet, du mercure puis la solution molybdique. Dans sa partie supérieure plonge une anode en platine. Un fil de platine isolé par un tube de verre relie le mercure qui sert de cathode au pôle négatif du générateur électrique. La densité du courant continu est de [0,5] ampère par cm^2 . Quand le courant passe, l'hydrogène cathodique réduit la chlorhydrine molybdique en cathions du molybdène. La solution bleuit, verdit puis à la longue devient rouge. Les cathions du molybdène se déchargent sur le mercure et le molybdène s'y dissout. La surface du mercure perd sa brillante couleur d'argent. Peu à peu se forment de minces couches colorées par suite des phénomènes d'interférences. Pour recueillir le mercure et l'amalgame, il suffit à l'aide de la tubulure à robinet, de décanner.

Si nous utilisons des solutions trop acides, l'amalgame est détruit tout au moins partiellement.

Si l'acidité est au contraire trop faible, il se dépose sur la surface du mercure des oxydes de molybdène noirs.

Quelle que soit la méthode de production de l'amalgame de molybdène, nous comprimons fortement ce dernier, dans une peau de chamois pour chasser l'excès de mercure qu'il contient. Ce procédé ne permet pas d'éliminer totalement tout le mercure non combiné; mais il enrichit énormément le produit obtenu, en amalgame.

Tous les amalgames de molybdène que nous avons isolés, s'oxydant peu à peu, à l'air humide, nous les conservons dans de l'huile de naphte ou du toluène.

Comme nous l'avons déjà indiqué, au contact de l'eau.

ils se transforment lentement en donnant de l'acide molybdique et du mercure. Cette décomposition est plus rapide en présence d'eau oxygénée, de solutions nitriques, même peu concentrées. Dans ce dernier cas, il se fait du nitrate mercurieux et du molybdate mercurieux plus ou moins soluble suivant l'acidité. Avec des solutions chlorhydriques, même étendues, il se forme des chlorures de mercure et de molybdène et, à la longue, par oxydation par l'air, du molybdate mercurieux qui peut suivant l'acidité entrer en solution.

Les amalgames de molybdène sont décomposés par la chaleur. Si nous chauffons en atmosphère d'hydrogène ou d'azote, à 358°C — température légèrement supérieure à la température d'ébullition du mercure — le mercure non combiné distille et nous obtenons un amalgame pur.

Si nous élevons la température jusqu'à 400°C , du mercure distille à nouveau par suite de la décomposition de l'amalgame. Quand cette distillation cesse, nous avons beau élever jusqu'à $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$, la température de l'appareil, nous n'observons plus d'élimination de mercure. Le produit pulvérulent obtenu est exempt de ce corps. C'est du molybdène pur.

Dans le cas où nous produisons l'amalgame de molybdène par attaque du pentachlorure de molybdène sur l'amalgame d'aluminium, dans le but d'isoler le molybdène par décomposition à 400° de ce composé, les deux opérations successives de formation et de dissociation peuvent être effectuées dans le même appareil. Une fois que le pentachlorure a réagi sur l'amalgame d'aluminium à 200° , en atmosphère d'azote, nous élevons brutalement la température jusqu'à 420° environ. L'excès de pentachlorure de molybdène et de mercure est éliminé par distillation, et,

l'amalgame de molybdène étant dissocié, il reste dans la nacelle du molybdène pur.

L'analyse du corps obtenu est faite par oxydation par l'acide nitrique suivant la technique déjà indiquée. Voici les résultats de deux expériences :

Poids d'amalgame de molybdène introduit	Poids de molybdène obtenu	Poids d'anhydride molybdique	Poids théorique d'anhydride molybdique
20,0707 grs 19,8321 grs	1,0252 grs 1,0015 grs	1,5389 grs 1,5045 grs	$144/96 \times 1,0252 = 1,5378$ grs $144/96 \times 1,0015 = 1,5022$ grs

Il ressort de ce tableau que nous avons obtenu du molybdène à l'état pur. Notons aussi que nous n'avons pas découvert au cours d'analyses qualitatives du corps dissous dans l'acide nitrique, la moindre trace de mercure. Nous n'avons pas trouvé d'azoture de molybdène. De plus, nous pouvons avoir une idée de la formule de l'amalgame de molybdène utilisé. Supposons sa formule de la forme MoHg_x . Le rapport mercure sur molybdène est :

$$x \times 200,3 : 96,0 = [20,070 - 1,025 \text{ gr.}] : 1,025 = 18,58$$

$$\text{D'où } x = 18,58 : 2,08 = 8,9.$$

$$\text{Dans la seconde expérience } x = 18,82 : 2,08 = 9,04.$$

Nous pouvons admettre la formule MoHg^9 proposée déjà par Férée (43). La précision n'est pas excellente à cause de la difficulté d'avoir l'amalgame bien exempt de mercure non combiné.

La méthode d'obtention d'un métal par décomposition par la chaleur de ses amalgames nous paraît assez générale. En effet, si l'on excepte les métaux alcalins et alcalinoterreux, on peut dire que l'amalgame d'un métal est décomposé au-dessous de 500°C . Les amalgames des métaux qui font exception à cette règle sont sûrement dissociés complètement à des températures plus élevées. C'est

ainsi que Guntz (45) en chauffant vers 1000°C, l'amalgame de baryum, obtint le métal pur. Nous avons pu obtenir par cette voie un grand nombre de métaux tels que: l'aluminium, le bismuth, le cadmium, le chrome, le cobalt, le cuivre, l'étain, le fer, le magnésium, le manganèse, le nickel, le plomb, le zinc... Indiquons que dans tous les cas, il faut éviter le chauffage à l'air. Le métal amalgamé est beaucoup plus actif que le métal pur et par ce fait plus sensible à l'oxydation. Le choix de l'atmosphère inerte est très important. Suivant les métaux, on utilisera l'azote, le gaz carbonique ou l'hydrogène, tous ces gaz étant privés d'oxygène préalablement.

3° *Obtention du molybdène par électrolyse*

a) *Electrolyse ignée.*

L'électrolyse ignée a été déjà utilisée pour obtenir le molybdène (46). On mélange de l'anhydride molybdique, des borates et des fluorures alcalins ou alcalinoterreux avec de l'oxyde de zinc. Le mélange est fondu et maintenu dans cet état pendant la durée de l'électrolyse. Le zinc cathodique réduit l'anhydride molybdique en molybdène qui se dépose au fond du creuset et redonne l'oxyde de zinc. L'auteur (46) estime que sa méthode est générale. Il l'a d'ailleurs appliquée avec succès au tungstène. Nous avons essayé ce procédé. Nous avons obtenu de bons résultats avec les divers oxydes du molybdène et des molybdates alcalins à la place de l'anhydride molybdique. Le mélange de borates et de fluorures alcalins avec l'oxyde de zinc peut être avantageusement remplacé par un mélange d'alu-

(45) GUNTZ. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 133, p. 872, année 1901.

(46) L. ANDRIEUX. — Chimie et Industrie, p. 1056, mai 1931.

mine et de fluorure d'aluminium. L'aluminium joue exactement le même rôle que le zinc. Les électrodes sont en graphite.

Nous préférons cependant électrolyser le pentachlorure de molybdène fondu. Nous utilisons pour cela un large creuset de porcelaine dans lequel est placé le produit. La température de l'appareil est maintenue à 200-230°. La surface liquide est protégée de l'action oxydante de l'air par une atmosphère de gaz carbonique. Les deux électrodes sont en charbon de cornue. Le pentachlorure de molybdène électrolysé donne du molybdène qui recouvre la cathode dont il peut facilement se détacher.

Le chlore se dégage à l'anode. Le courant a une densité de 1 ampère par cm². L'opération achevée et l'électrolyseur refroidi, le molybdène est recueilli et lavé à l'eau, puis séché à 200° dans de l'azote.

Pour analyser le produit obtenu, il suffit de l'oxyder par l'acide nitrique comme nous l'avons déjà fait et de peser la quantité d'anhydride molybdique engendré.

Voici les résultats d'une expérience :

Poids de produit anhydre: 1 gr. 7580.

Poids d'anhydride molybdique après l'oxydation du produit précédent: 2 gr. 6395.

Poids théorique d'anhydride molybdique :

$$144 : 96 \times 1,758 = 2,637 \text{ grs}$$

Cette analyse quantitative montre que nous avons réellement obtenu du molybdène pur.

b) *Electrolyse de solutions molybdiques:*

Les méthodes déjà proposées conduisent bien à du molybdène pur, pulvérulent; mais, elles sont longues et délicates. Nous avons recherché si l'électrolyse des solutions

aqueuses de certains composés du molybdène ne conduirait pas à un procédé plus rapide et plus simple.

Nous avons d'abord constaté que, quel que soit le métal dont est constituée l'anode, l'oxygène anodique détruit les cathions du molybdène en donnant l'anion divalent molybdique $[\text{MoO}^4]$ et même l'anion monovalent permolybdique $[\text{MoO}^4]$. Par conséquent, le rendement est toujours abaissé. Pour éviter cette action oxydante préjudiciable, le bac électrolytique est divisé en deux compartiments par une cloison poreuse en porcelaine dégourdie inattaquable dans les conditions de nos expériences, par les bases ou par les acides. Le compartiment cathodique contient la solution molybdique qui pendant la durée de l'électrolyse, ne filtre pratiquement pas à travers la cloison poreuse pour atteindre l'anode. On peut réaliser très simplement l'électrolyseur de la façon suivante: dans un cristalliseur ordinaire, nous mettons un vase poreux tel qu'on le rencontre dans certaines piles Leclanché. L'anode est placée dans l'espace compris entre le cristalliseur et le vase poreux. L'intérieur de celui-ci constitue le compartiment cathodique. Dans tous les cas, l'anode peut être en platine. Par mesure d'économie, elle est en nickel, en plomb ou même en fer, si la solution anodique est basique; en plomb ou en nickel, si la solution anodique est riche en anions sulfurique. La cathode est en platine ou en molybdène. Dans ce dernier cas, c'est en réalité une cathode de platine déjà recouverte de molybdène que nous utilisons. Elle plonge dans le compartiment cathodique, c'est-à-dire dans le vase poreux si nous nous servons du montage très simple que nous avons décrit. Il est nécessaire que la cathode ait préalablement subi un traitement spécial si nous voulons que le métal se dépose sur elle et qu'il soit adhérent. Elle doit être polie, lavée à l'acide nitrique étendu, dégraissée à l'essence de

pétrole, lavée ensuite avec une solution bouillante de cyanure de potassium, puis abondamment à l'eau distillée. Ces précautions sont nécessaires.

L'expérience nous a montré que, pour qu'il y ait formation de molybdène sur la cathode, et surtout pour que le dépôt adhère, il faut éviter des basités ou des acidités élevées. De plus, chaque fois que le dégagement d'hydrogène cathodique devient notable, le métal ne se fixe pas sur l'électrode et tombe au fond du bac. Il est facile d'expliquer ces faits : nous partons de solutions aqueuses contenant des anions plus ou moins complexes dérivés de l'anhydride molybdique.

Les métaux déposés par l'électrolyse sur la cathode et l'hydrogène cathodique, réduisent autour de la cathode, ces anions, qui se transforment en cations du molybdène. Ces cations à leur tour se déchargent sur la cathode et engendrent du molybdène métallique. Ce dernier est dans un état très actif. Si l'acidité est suffisante, il est attaqué et rentre en solution. Si le dégagement d'hydrogène se produit, le peu de métal qui se dépose est arraché au fur et à mesure ou garde occlus le gaz, ce qui lui donne un aspect spongieux. Dans le cas de l'alcalinité, le métal alcalin, une fois qu'il s'est déchargé sur l'électrode, réduit la solution molybdique en donnant un hydrate du molybdène trivalent presque insoluble en milieu basique.

Nous savons, en effet, que le potassium, par exemple, réduit les solutions de molybdates. Le peu d'hydrate soluble s'ionise et le cation du molybdène trivalent atteint la cathode d'où il est détaché par le dégagement d'hydrogène.

L'électrolyse de solutions de molybdates alcalins et d'acide bimolybdique ne donne pas de dépôt de molybdène. Il n'en est pas de même pour le paramolybdate d'am-

monium ou pour l'acide molybdique ou bimolybdique en présence de sulfate ou de chlorure d'ammonium.

Prenons par exemple pour bain cathodique, une solution d'un mélange à poids égal de paramolybdate d'ammonium et de sulfate d'ammonium dissous dans le moins d'eau possible et pour bain anodique, une solution saturée de sulfate d'ammonium. La densité du courant est inférieure à 0,01 ampère par cm^2 . Nous obtenons un dépôt noir, spongieux, facilement détachable de la cathode. La solution bleuit par suite de la formation d'un complexe entre les cations du molybdène et les anions dérivés de l'anhydride molybdique.

Analysons un dépôt cathodique préalablement lavé à l'eau pure puis séché à 250° en atmosphère d'azote:

Poids du dépôt anhydre: 1,3207 gr.

Poids d'anhydride molybdique obtenu à partir de ce dépôt: 1,8311 gr.

Poids théorique d'anhydride à partir de 1,3207 gr. de molybdène pur: $1,3207 \text{ gr.} \times 144:96 = 1,9810 \text{ gr.}$

La différence entre le poids expérimental et le poids théorique d'anhydride molybdique, est d'environ 8 %. Elle est grande. Comme le dépôt est à l'état de fine poussière, qu'il a été lavé abondamment à l'eau et bien séché, on ne peut admettre pour expliquer la discordance observée, que la présence d'oxydes du molybdène de valence inférieure à six. Cette méthode n'est pas satisfaisante pour l'obtention du molybdène pur.

Si à la solution molybdique précédente, nous ajoutons un peu d'acide sulfurique ou chlorhydrique de façon à créer une acidité faible, le dépôt, dans les mêmes conditions d'ampérage et de durée, est plus résistant et plus abondant que dans l'expérience précédente. La réduction de la solution molybdique se fait bien mieux. Si on aug-

mente trop l'acidité, la cathode reste brillante et la solution devient à la longue d'un rouge très sombre. Ces tentatives montrent que l'électrolyse des molybdates alcalins, des chlorures ou des sulfates de molybdène ne donnent pas du molybdène pur. Ce sont aussi les conclusions des divers auteurs qui ont étudié cette question (46 bis, 109, 110).

Devant ces échecs, nous avons pensé à éliminer le dégagement d'hydrogène. Ce résultat peut être obtenu en modifiant par introduction de corps spéciaux, la tension cathodique, en faisant rentrer le molybdène dans des complexes ou en absorbant l'hydrogène au fur et à mesure de sa formation par un réactif susceptible d'être réduit. L'électrolyse de l'anhydride molybdosulfurique $[\text{MoO}_3, \text{SO}_3]$ dissous à chaud dans l'acétone, l'éthanal, le méthanal, ne nous a pas donné des résultats intéressants. L'électrolyse du pentachlorure de molybdène dissous dans l'oxyde d'éthyle, l'éthanol, le méthanol nous a, au contraire, donné du molybdène pur. Les solutions étaient saturées de pentachlorure de molybdène. La cathode en platine tournait à 100 tours à la minutes. La densité du courant était de 0,005 ampère par cm^2 , au maximum. Ce mode d'obtention du métal est coûteux.

En utilisant pour bain cathodique une solution aqueuse saturée par un mélange à poids égal de paramolybdate d'ammonium et de tartrate neutre d'ammonium et pour bain anodique une solution de tartrate d'ammonium, avec une densité de courant de 0,005 ampère par cm^2 , nous avons obtenu un dépôt métallique abondant. Pour qu'il soit plus adhérent, nous nous sommes servis d'une électrode tournant à environ 100 tours à la minute. Le dépôt recueilli est finement pulvérisé, lavé à l'eau pure, à l'alcool,

à l'éther et finalement séché à 250° en présence d'azote. Deux dosages ont donné les résultats concordants ci-dessous :

	EXPERIENCE 1
<i>Poids du produit métallique sec</i>	0,3200 grs
<i>Poids d'anhydride molybdique formé à partir du produit précédent</i>	0,4828 grs
<i>Poids théorique d'anhydride molybdique</i>	$144/96 \times 0,32 = 0,4800$ grs
<i>Précision</i>	+0,6 %
	EXPERIENCE 2
<i>Poids du produit métallique sec</i>	0,4175 grs
<i>Poids d'anhydride molybdique formé à partir du produit précédent</i>	0,6275 grs
<i>Poids théorique d'anhydride molybdique</i>	$144/96 \times 0,4175 = 0,6262$ grs
<i>Précision</i>	+0,2 %

La méthode utilise la propriété bien connue des complexes de donner des dépôts adhérents. De plus, l'hydrogène qui peut se dégager est absorbé au fur et à mesure par la réduction du tartrate. Si l'intensité du courant électrique devient trop grande, l'hydrogène se dégage de plus en plus abondamment et le dépôt est spongieux.

Les bains précédents peuvent être remplacés par une solution saturée d'un mélange à poids égal de paramolybdate d'ammonium et de sulfocyanure d'ammonium qui sert de liqueur cathodique et par une solution de sulfocyanure d'ammonium qui sert de liqueur anodique. La cathode est une électrode de platine tournant à 100 tours par minute. La densité de courant est de [0,005] ampère par cm². La température des solutions est de 40°C. Nous utilisons de préférence des solutions concentrées parce que l'expérience a montré que les dépôts sont dans ce cas, plus adhérents et de plus cristallisés.

Ces cristaux sont parfois si petits que les rayons X peuvent seuls prouver leur existence.

La solution cathodique primitivement jaune clair, devient rouge aux abords immédiats de l'électrode. Cette zone très colorée s'étend d'autant plus loin que l'on ajoute davantage d'acide chlorhydrique à la liqueur.

Ce changement de coloration tient à ce fait que les anions molybdiques ou l'anion permolybdique donnent avec le sulfocyanure d'ammonium des complexes colorés en jaune clair, tandis que les cations du molybdène, quelle que soit la valence de ce dernier, rentrent en combinaison avec le réactif pour former des complexes dont la couleur commune à tous, rappelle à la fois par la sensibilité et par l'intensité celle du sulfocyanure de fer. Comme au voisinage de la cathode se produit la réduction de la solution molybdique, nous nous expliquons ainsi l'apparition de la teinte rouge sang. L'expérience nous a montré que par la méthode proposée, nous pouvions facilement déposer le molybdène sur des métaux autres que le platine, comme le fer, le nickel ou le zinc, et qu'il est préférable dans tous les cas, de rendre la solution cathodique *très légèrement* chlorhydrique.

Les rendements sont encore accrûs si nous mettons un gramme environ de gélatine par litre de solution cathodique. Avec tous ces perfectionnements, le dépôt est adhérent et le dégagement d'hydrogène pratiquement nul. Nous donnons ci-dessous, quelques résultats de nos expériences. Le dépôt métallique prélevé, réduit en poussière fine, est lavé à l'eau pure, à l'alcool, à l'éther, puis séché à 250°. Une fois pesé, il est oxydé suivant la méthode indiquée. Le corps obtenu est séché et pesé.

Nous voyons que nous avons réellement obtenu du molybdène pur.

Pois de produit sec	0,4067 grs	0,3127 grs	0,2992 grs
Poids d'anhydride molybdique . .	0,6092 grs	0,4700 grs	0,4473 grs
Poids théorique d'anhydride . . .	0,6100 grs	0,4690 grs	0,4488 grs
Précision	0,1 %	0,2 %	0,3 %

Le poids de molybdène déposé sur la cathode, dépend, pour un nombre déterminé de coulombs dans l'électrolyseur, de l'intensité du courant ou plus exactement de sa densité, de la température des bains et de l'acidité du milieu. Les lois de l'électrolyse ne semblent pas rigoureusement suivies parce qu'il y a des phénomènes secondaires. Nous donnons dans le tableau ci-dessous, le poids de molybdène *déposé sur la cathode* pendant le passage de 96.600 coulombs. La concentration des réactifs est la même dans chaque expérience. Seules la densité du courant et l'acidité chlorhydrique du milieu varient.

Température moyenne	Densité du courant en ampère par cm ²	Poids de molybdène déposé, l'acidité étant négligeable, la solution contenant 1 gr. de gélatine par litre
40° C	0,0005	14,0 grs
40° C	0,005	13,6
40° C	0,05	11,2
40° C	0,01	9,0
40° C	0,1	6,0
60° C	0,0005	14,5 grs
60° C	0,005	14,1
60° C	0,05	12,3

Poids de molybdène déposé, l'acidité étant négligeable, la solution ne contenant pas de gélatine	Poids de molybdène déposé, l'acidité étant négligeable, la solution contenant 1 gr. de gélatine par litre et étant protégée par du gaz carbonique	Poids de molybdène déposé, l'acidité étant vingt fois normale, la solution contenant 1 gr. de gélatine par litre
13,6 grs	14,1 grs	13,3 grs
12,1	13,7	11,8
10,8	11,2	10,1
6,2	9,0	5,6
4,0	6,0	
13,8 grs	14,7	14,3 grs
12,3	14,3	13,6
11,1	12,5	12,0

Nous voyons que plus nous affaiblissons la densité du courant, plus le poids de molybdène adhérent à la cathode est grand. L'influence du colloïde qu'est la gélatine, est bien marquée et dans le sens favorable que faisait prévoir les résultats obtenus déjà dans d'autres cas d'électrolyse. La protection du bain par une atmosphère de gaz carbonique n'améliore sensiblement le rendement que lorsque la température s'élève, ce qui est normal puisque l'oxydation augmente d'intensité dans le même sens.

L'accroissement de température favorise le dépôt cathodique. L'effet nuisible de l'acidité apparaît même pour une concentration assez faible. Nous pouvons nous faire une idée du rendement absolu par rapport à la quantité d'électricité utilisée pour l'électrolyse — 96.600 coulombs — en admettant que le dépôt de 96 grammes de molybdène correspondant à $[6 \times 96.600]$ coulombs.

Dans cette interprétation, nous envisageons la réduction de l'anion molybdique $[\text{MoO}_4^-]$ en cation du molybdène pentavalent ou trivalent, par l'hydrogène cathodique, suivie de la décharge du cation sur la cathode. Le rendement le plus favorable que nous ayons obtenu est donc de : $14,7 : 96 \times 6 \times 100 = 92 \%$ environ.

Dans d'autres expériences, nous avons utilisé un bain cathodique un peu différent du précédent. A la solution proposée de paramolybdate d'ammonium et de sulfocyanure d'ammonium *très légèrement acide*, nous ajoutons de chlorure mercurique à raison de 20 grs environ par litre. Pour des densités de courant inférieures à $[0,01]$ ampère par cm^2 , le dégagement d'hydrogène est pratiquement évité. Le dépôt de molybdène est adhérent. Il peut être fixé sur le zinc, le nickel ou le fer par cette méthode. Dans le cas qui nous occupe, le produit métallique obtenu est réduit en poudre, lavé abondamment à l'eau, à l'alcool, à

l'éther et séché en atmosphère d'azote à 400° environ pendant 3 heures. Dans ces conditions, le corps obtenu est du molybdène pur comme le prouvent les analyses suivantes:

Poids de produit sec utilisé	0,4000	0,3130	0,3012
Poids d'anhydride molybdique par oxydation	0,6009	0,4681	0,4500
Poids théorique d'anhydride	0,6000	0,4695	0,4518
Précision moyenne (+ 0,1 %)		(—0,3 %)	(—0,4 %)

Nous avons aussi effectué l'électrolyse d'une solution de pentachlorure de molybdène contenant en outre 20 grs par litre de cyanure d'ammonium et 20 grs par litre de chlorure mercurique. Les résultats sont identiques aux précédents. Les défauts de cette méthode sont la préparation préalable du pentachlorure et la création d'une atmosphère inerte au-dessus du bain cathodique.

L'amélioration apportée dans l'adhérence du dépôt molybdique sur le platine ou d'autres métaux, par l'introduction dans le bain cathodique du cation mercurique semble assez générale. Nous l'avons retrouvée dans le dépôt sur le fer, de l'aluminium, du chrome, du magnésium, du zinc. Nous n'avons pas à entrer ici dans des détails à ce sujet; mais nous tenons à signaler la suppression presque totale du dégagement d'hydrogène, ce qui correspond à la fois à un gain dans le rendement et dans la qualité du dépôt.

Propriétés du molybdène obtenu par électrolyse :

Le molybdène produit dans l'électrolyse de solutions aqueuses et séché à 250°, a une couleur qui varie du gris au noir suivant la densité du courant. Il est d'autant plus noir que la densité du courant est plus forte.

Au contraire, le molybdène dérivé du métal fondu puis refroidi lentement rappelle l'argent (47). La densité de ce dernier est alors de 10,281 à 25° (48). La densité des divers échantillons que nous avons obtenus varie de (7) à (9). Ces variations importantes tiennent non pas à la pureté du produit; mais à son état physique.

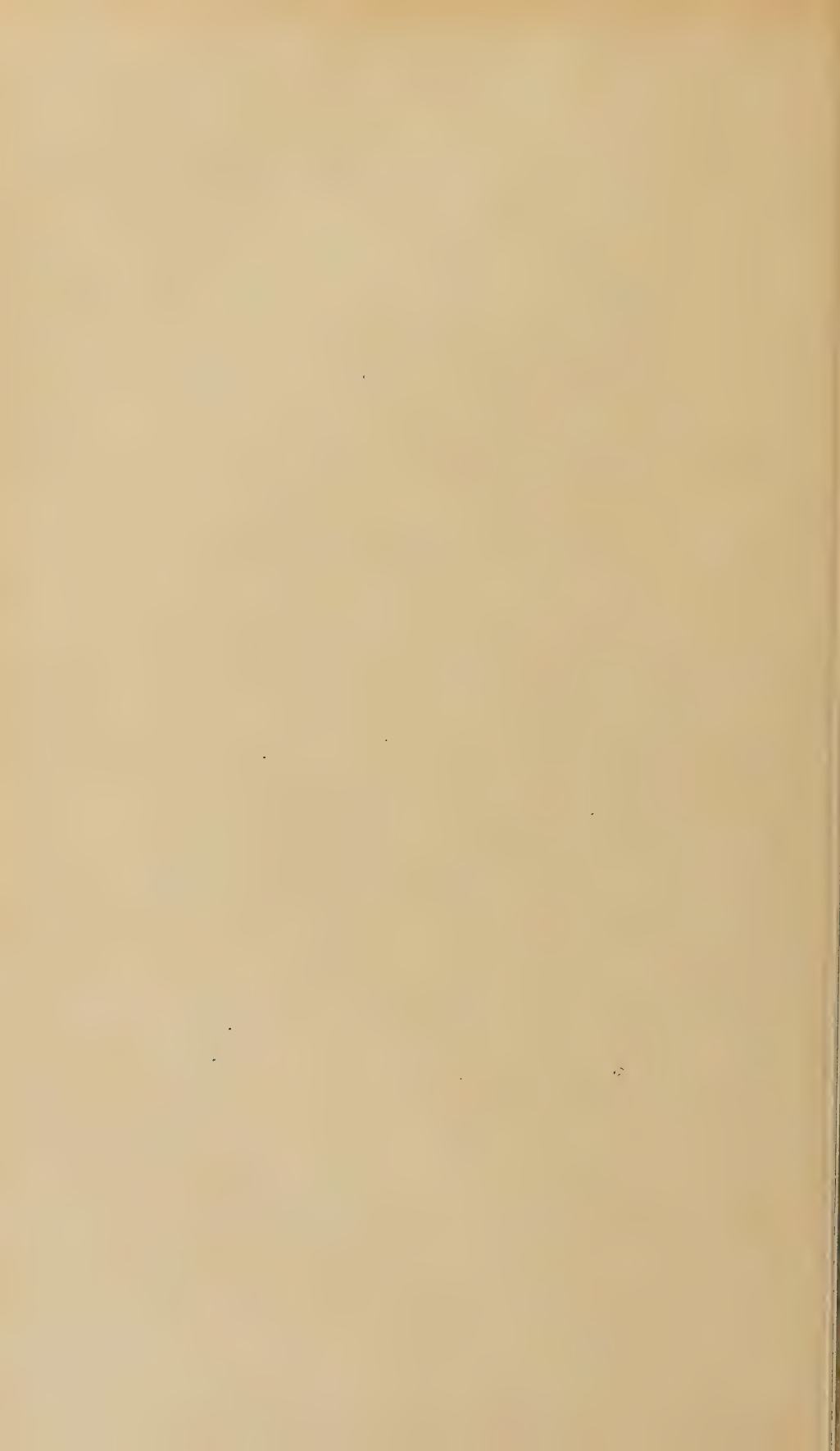
Alors que le chlore, l'oxygène n'attaquent le molybdène dérivé du métal fondu qu'au-dessus de 500°, au contraire dès [300°], ils réagissent sur le molybdène électrolytique en donnant du pentachlorure de molybdène pour le premier et du trioxyde de molybdène pour le second. Il est vivement oxydé par le peroxyde d'azote en anhydride molybdique. En présence de vapeur d'eau, vers 400°, il se transforme en bioxyde de molybdène. Alors que le molybdène dérivé du métal fondu, est pratiquement inattaqué par les acides chlorhydrique et sulfurique, le molybdène électrolytique se dissout rapidement dans ces solutions même étendues, en donnant de l'hydrogène et du pentachlorure de molybdène dans le premier cas, de l'anhydride sulfureux et des cathions du molybdène dans le second cas. Chauffé à 700°, il décompose le gaz carbonique et donne de l'oxyde de carbone et du bioxyde de molybdène.

Exposé à l'air, il s'oxyde très lentement; mais beaucoup plus vite que le molybdène dérivé du métal fondu. L'eau l'altère à la longue. La présence de l'ozone accélère ces deux oxydations. Les lessives même étendues, de potasse, de soude ou d'ammoniaque font de même.

Nous verrons plus loin avec plus de détails, certaines des réactions citées ci-dessus.

(47) MOISSAN. — Comptes rendus, t. 116, p. 1225, année 1893.

(48) MULLER. — Am. Chem. Soc., t. 37, p. 2046, année 1915.



CHAPITRE III

L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE ET LES SELS QUI EN DERIVENT

L'anhydride molybdique MoO_3 est l'oxyde du molybdène le plus stable à l'air et à la température ordinaire. Nous avons déjà vu qu'on peut l'obtenir très pur en grillant à 600°C , du paramolybdate d'ammonium $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6$, $4 \text{H}_2\text{O}$, en présence d'air ou d'oxygène. Dans les mêmes conditions, le molybdène électrolytique, l'amalgame de molybdène, les différents sulfures ou oxydes de molybdène nous ont donné ce produit. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, qui absorbe peu à peu l'eau. Chauffé progressivement à l'air, il jaunit, se ramollit vers 430° , se volatilise partiellement dès 600° et fond à 795° (49). C'est justement parce que l'anhydride molybdique se volatilise dès 600° que nous avons toujours conseillé dans les méthodes de dosage du molybdène, de ne pas atteindre cette température. Fondu, puis refroidi rapidement, l'anhydride molybdique cristallise en fines aiguilles blanches.

a) *L'acide molybdique*: MoO_4H_2 .

L'anhydrique molybdique en poudre amorphe ou cristallisé est très peu soluble dans l'eau froide. Si l'anhydride a

(49) FEISER J. — Métal. u. erz. t. 28, p. 297, année 1931.

été préalablement calciné, ce n'est qu'au bout de plusieurs jours et par forte agitation qu'on arrive à le dissoudre partiellement. Nous avons mis à 20°, de l'eau distillée en présence d'une grande quantité d'anhydride molybdique cristallisé. Le tout a été brassé très énergiquement pendant plus d'une semaine. La phase aqueuse obtenue est laiteuse. Filtrée plusieurs fois, elle devient de plus en plus limpide. Elle contient donc de l'acide molybdique à l'état moléculaire et à l'état colloïdal. Le dosage permanganimétrique de cette solution claire montre qu'à 20° elle contient [2 grs 19] d'acide molybdique $[\text{MoO}^4\text{H}^2]$ par litre. Le dosage alcalimétrique à la soude en présence de quelques gouttes de phénolphtaléine donne une acidité de [0,027] équivalent gramme d'hydrogène par litre. Supposons qu'il n'y ait en solution que de l'acide molybdique. Le résultat alcalimétrique montre que la liqueur en contient [2 grs 18] par litre, ce qui concorde bien avec celui du dosage permanganimétrique. Par conséquent, la solution saturée contient à 20°, sensiblement [2,18 grs] d'acide molybdique $[\text{MoO}^4\text{H}^2]$. Si nous effectuons la même expérience, mais en laissant l'anhydride molybdique en contact avec l'eau pendant trois semaines, nous obtenons les mêmes résultats. Evaporons à 20°, dans un dessiccateur à acide sulfurique, la solution saturée d'anion molybdique bivalent. Il précipite à la longue un produit blanc que nous séchons en le comprimant plusieurs fois entre des feuilles de papier buvard. Nous pesons le corps après ce premier séchage qui enlève une grande partie de l'eau retenue physiquement. Nous l'abandonnons alors dans un dessiccateur à acide sulfurique, après l'avoir bien étendu sur une longue nacelle afin de faciliter l'évaporation. Nous le pesons de temps en temps. Peu à peu, il perd ainsi l'eau retenue physiquement comme le montrent les résultats qui suivent:

Temps	0	4 jours	8 jours	12 jours
Produit I . . .	2,2385 grs	2,1362 grs	2,0791 grs	2,0345 grs
Produit II . .	2,3612 grs	2,2231 grs	2,1483 grs	2,0871 grs

Temps	16 jours	20 jours	24 jours	28 jours
Produit I . . .	1,9888 grs	1,9623 grs	1,9512 grs	1,9424 grs
Produit II . .	2,0483 grs	2,0000 grs	1,9987 grs	1,9963 grs

Temps	32 jours	36 jours	40 jours	60 jours
Produit I . . .	1,9398 grs	1,9390 grs	1,9386 grs	1,9387 grs
Produit II . .	1,9951 grs	1,9950 grs	1,9952 grs	1,9950 grs

Dans les deux cas, au bout d'un mois, la perte en eau ne s'accroît plus.

Portons ces deux produits à différentes températures. Ces températures sont chaque fois maintenues pendant trois heures.

Température .	20°	90°	130°	250°	450°
Produit I . . .	1,9387 grs	1,9379 grs	1,9372 grs	1,7231 grs	1,7223 grs
Produit II . .	1,9950 grs	1,9945 grs	1,9942 grs	1,7744 grs	1,7732 grs

A la température 450°, nous savons que nous ne pouvons avoir que de l'anhydride molybdique A [1,7223 grs] d'anhydride molybdique correspondent $162/144 \times 1,7223 =$

1,9375 grs d'acide molybdique MoO_4H^2 . A [1,7732 grs] d'anhydride correspondent $[162/144] \times 1,7732 = 1,9948$ grs d'acide. Ces résultats montrent que toute l'eau retenue physiquement par le produit est totalement éliminée par un long séjour dans un dessiccateur. La molécule d'eau chimiquement fixée à l'anhydride, résiste à l'action de la chaleur jusque vers 130° . Au-dessus de cette température, elle est éliminée, de telle sorte que dès 250°C , nous avons de l'anhydride molybdique à peu près anhydre.

Si nous portons à l'ébullition de l'eau pure en présence d'un grand excès d'anhydride molybdique en poudre amorphe ou cristallisé, dans un ballon en pyrex muni d'un réfrigérant ascendant qui condense la vapeur d'eau, nous constatons que la quantité d'anhydride molybdique entrée en solution croît avec la durée de l'ébullition et que la solution se colore très légèrement en jaune vert. Au bout d'un certain nombre d'heures — un jour environ — la saturation est obtenue. Pour suivre ce phénomène, il suffit de déterminer de temps en temps, avec la soude en présence de phénolphtaléine, et après avoir refroidi et filtré trois fois la liqueur, son acidité.

Dans le tableau ci-dessous, l'acidité est exprimée en équivalent gramme d'hydrogène par litre.

Durée de l'ébullition	0	$\frac{1}{4}$ d'heure	4 heures	8 heures
Acidité en équivalent gramme d'hydrogène par litre	0,027	0,037	0,51	0,68
	à 20°	à 100°		
Durée de l'ébullition	16 heures	24 heures	48 heures	
Acidité en équivalent gramme d'hydrogène par litre	0,73	0,745	0,745	

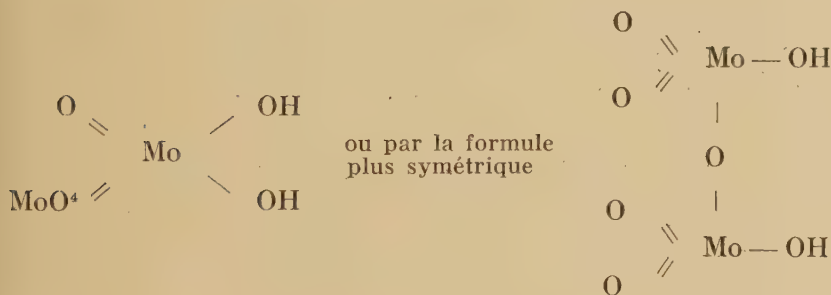
La saturation totale est obtenu au bout de 24 heures d'ébullition environ. Au refroidissement, il se dépose un produit blanc qui est de l'acide molybdique. Le dosage per-

manganométrique de la solution claire obtenue par refroidissement à 20° donne [107 grs 14] d'anhydride molybdique par litre, tandis que le dosage alcalimétrique nous conduit, en admettant la formation d'acide molybdique, à $0,745 \times 144/2 = 53$ gr. 64 d'anhydride molybdique par litre, c'est-à-dire très sensiblement à la moitié du poids trouvé précédemment ($107,14/2 = 53,57$ grs). L'acide molybdique par ébullition prolongée, a perdu une molécule d'eau pour engendrer l'acide bimolybdique $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{H}^2$, suivant l'équation chimique :



En réalité la solution doit contenir des traces d'acide molybdique.

Quant à la formule développée de l'acide bimolybdique, il nous semble qu'on peut la représenter par le schéma :



Si nous évaporons à 20°, dans un dessiccateur à acide sulfurique, la solution concentrée d'acide bimolybdique, celle-ci laisse à la longue, déposer un produit blanc qui est recueilli, séché plusieurs fois entre des feuilles de papier buvard, et enfin abandonné dans un dessiccateur à acide sulfurique. Deux expériences nous ont donné les résultats suivants;

Durée	0	20 jours	40 jours	60 jours
Produit I	2,0600 grs	1,8015 grs	1,7837 grs	1,7830 grs
Produit II	2,1025 grs	1,8517 grs	1,8109 grs	1,8095 grs

Au bout de deux mois, les produits ne perdent pratiquement plus d'eau.

Portons ces deux échantillons à différentes températures, ces températures étant maintenues chaque fois pendant 3 heures.

Température	20°	90°	130°	250°	450°
Produit I .	1,7830	1,7812	1,7810	1,5833	1,5820
Produit II .	1,8095	1,8095	1,8090	1,6083	1,6072

Les poids d'acide molybdique correspondant à 1 gr. 5820 et 1 gr. 6072 d'anhydride molybdique sont 1 gr. 7797 et 1 gr. 8081, c'est-à-dire très voisins des poids des produits à 20°. Par conséquent, nous avons obtenu par cette voie de l'acide molybdique et non pas l'acide bimolybdique qui ne semble exister qu'en solution. Analysons à présent le produit qui, pendant deux jours en contact avec l'eau bouillante, n'a pas voulu entrer en solution. Utilisons pour cela, la méthode précédente.

Le produit blanc est recueilli, séché entre des feuilles de papier buvard, placé dans une nacelle de porcelaine puis abandonné dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Temps	0	20 jours	40 jours	60 jours
Produit I ..	1,8321 grs	1,4072 grs	1,4037 grs	1,4030 grs
Produit II ..	1,9756 grs	1,5663 grs	1,5641 grs	1,5630 grs

Comme dans les expériences précédentes, nous voyons ici qu'au bout de deux mois, le poids des corps ne varie plus. Les deux échantillons sont ensuite chauffés à diverses températures, pendant trois heures chaque fois.

Température	20°	90°	130°	250°	450°
Produit I .	1,4030 grs	1,4027 grs	1,4027 grs	1,2472 grs	1,2462 grs
Produit II .	1,5630 grs	1,5625 grs	1,5623 grs	1,3895 grs	1,3882 grs

Les poids théoriques d'acide molybdique à partir de 1 gr. 2462 et 1 gr. 3882 d'anhydride molybdique sont respectivement: 1 gr. 4022 et 1 gr. 5617, dont très voisins du poids des échantillons analysés.

Nous avons encore de l'acide molybdique.

La méthode d'élimination de l'eau par abandon du produit dans un dessiccateur est utile mais trop longue. Nous avons en conséquence, opéré autrement. Nous partons d'un produit homogène ne contenant que de l'acide molybdique et de l'eau retenue physiquement. Dans chaque expérience, nous prélevons le même poids de produit que nous portons à une certaine température pendant un laps de temps déterminé. Nous avons obtenu les résultats ci-dessous:

Poids initial de produit	Température de chauffe	Durée du chauffage	Poids du produit après chauffage
4,7504 grs	90°—95°	2 heures	4,1634
»	110°—115°	»	4,1632
»	120°—130°	»	4,1620
»	160°—170°	»	4,1582
»	450°	»	3,6973
4,7504 grs	90°—95°	4 heures	4,1600
»	120°—130°	»	4,1591
»	160°—170°	»	4,1542
»	450°	»	3,6973
4,7504 grs	55°	une heure	4,5506
»	«	2 heures	4,2151
»	«	4 heures	4,1663
»	«	6 heures	4,1634
»	«	8 heures	4,1607
»	«	24 heures	4,1600
»	«	48 heures	4,1597

Le poids théorique d'acide molybdique d'après les 3,6973 grs d'anhydride molybdique est: $144/96 \times 3,6973 = 4,1594$ grs. Le tableau précédent nous montre qu'il suffira de chauffer le produit initial à 90°-95°, pendant plus de quatre heures pour avoir de l'acide molybdique pur.

b) *L'acide molybdique hydraté*: $\text{MoO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$.

L'acide molybdique hydraté $\text{MoO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$ est un corps jaune qui se dépose peu à peu du réactif molybdique sous forme de cristaux clinorhombiques (50). Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau et cette dissolution est acide au tournesol. Rosenheim (51) conseille d'opérer de la façon suivante:

On dissout 150 grs de paramolybdate d'ammonium cristallisé dans 1 litre d'eau. On prépare 1 litre de solution nitrique en ajoutant 300 cm³ d'acide nitrique concentré et 200 grs de nitrate d'ammonium à 700 cm³ d'eau. On mélange les deux solutions. On agite violemment, puis on abandonne la liqueur au repos à la température ordinaire. Au bout de huit jours, on a un important dépôt d'acide molybdique hydraté. Nous avons opéré comme l'indique Rosenheim. Le flacon qui contient la solution précédente est bouché. Il n'y a donc pas d'évaporation. La production du corps est due à une réaction lente. Le dépôt jaune recueilli au bout de vingt jours étant peu soluble dans l'eau pure — 0,6 gr. environ par litre à 20°, c'est-à-dire à peu près [3,5] fois moins soluble que l'acide molybdique — nous le lavons jusqu'à ce qu'il ne contienne plus d'acide nitrique, ce que nous vérifions facilement avec le sulfate de diphénylamine. Il est alors essoré, séché par compression entre

(50) VIVIER. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 106, p. 601, année 1888.

(51) ROSENHEIM. — Zeit. fur. anorg. chem. t. 34, p. 429 et t. 37, p. 315.

des feuilles de papier buvard puis abandonné à 20° dans un dessiccateur à acide sulfurique. Le poids du produit ne varie plus au bout de 40 jours. Prélevons-en par exemple 3 grs 3980 que nous chauffons progressivement jusqu'à 150-160°. Le corps blanchit et perd de l'eau. Au bout de 3 heures de chauffage à cette température, il ne pèse plus que [2 gr. 8704], c'est-à-dire qu'il a perdu plus d'une molécule d'eau par molécule d'anhydride. Après un chauffage de 3 heures à 450°, le poids d'anhydride molybdique obtenu est de [2 gr. 7077] qui donnent $(2,7077) \times 162/144 = 3 \text{ gr. } 0461$ d'acide molybdique et $(2,7077) \times 180/144 = 3 \text{ gr. } 385$ d'acide molybdique hydraté. La différence entre ce poids théorique et le poids initial du produit est de 0,3 % environ. Nous pouvons donc conclure que nous avons réellement obtenu l'acide molybdique hydraté. Cet acide se dissout peu à peu dans l'eau bouillante. De cette solution, nous avons extrait par simple évaporation à 20°, de l'acide molybdique. De même, la partie restée insoluble devenue blanche, est de l'acide molybdique comme le prouvent les résultats ci-dessous sur ces corps privés de l'eau physiquement retenue suivant les procédés déjà signalés.

Température	20°	100°	450°
Poids du précipité de la solution évaporée	2,1777 grs	2,1770 grs	1,9340 grs
Poids de la phase insoluble	2,3635 grs	2,3635 grs	2,1000 grs

Les poids théoriques d'acide molybdique à partir de [1 gr. 9340] et [2 gr. 1000] d'anhydride molybdique sont respectivement $(1,9340 \times 162/144) = 2,1757 \text{ grs}$ et $2.100 \times (162/144) = 2 \text{ gr. } 3625$. L'accord entre ces nombres et les résultats expérimentaux montre que nous avons réellement engendré de l'acide molybdique.

L'acide molybdique hydraté perd sa couleur jaune lentement dans le vide et donne l'acide molybdique. Il suffit pour cela de l'abandonner pendant plusieurs jours dans un récipient relié à une trompe à vide. L'acide nitrique concentré le décolore. Il reste une pâte blanche qui, abondamment lavée jusqu'à élimination totale de l'acide nitrique, répond à la formule de l'acide molybdique.

Pour nous résumer, nous n'avons pu obtenir que deux hydrates de l'anhydride molybdique: MoO^4H^2 et $\text{MoO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$, différenciés à première vue par leur coloration, ensuite par leur solubilité. Le premier hydrate est le plus stable. Le second tend assez facilement, à perdre une molécule d'eau. La chaleur, le vide, l'acide nitrique peuvent le transformer en acide molybdique. Ces deux hydrates, surtout le premier, retiennent en quantité parfois très importante, de l'eau qu'il est assez difficile d'éliminer complètement. Ils ont aussi des propriétés communes. Vis-à-vis des réducteurs ou des oxydants, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique ou sulfurique concentrés, ils se comportent pareillement. Nous pouvons faire à leur sujet d'autres remarques intéressantes. A l'état solide, nous ne pouvons isoler que deux acides molybdiques MoO^4H^2 et $\text{MoO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$. Cependant en solution aqueuse, nous en trouvons d'autres tel que l'acide bimolybdique obtenu par déshydratation au sein de l'eau de l'acide molybdique alors que ce dernier à l'état solide ne se déshydrate pas en présence de la phase aqueuse. L'acide bimolybdique reste métastable en solution à 20° et c'est dans ces conditions, l'acide le plus soluble. La solution non saturée est sursaturée par rapport à l'acide molybdique.

c) *Action de quelques acides et de quelques bases sur l'anhydride molybdique.*

L'anhydride molybdique se dissout à chaud dans les aci-

des chlorhydrique et sulfurique. Cette dissolution est d'autant moins rapide que le produit a été préalablement calciné à plus haute température. C'est ainsi que le molybdate mercurieux $\text{MoO}^4 \text{ Hg}^2$, chauffé au rouge, donne par décomposition de l'anhydride molybdique à peu près insoluble. Au contraire, les acides molybdique et molybdique hydraté rentrent très facilement en solution. Dans l'attaque par l'acide chlorhydrique, on obtient la chlorhydrine molybdique $\text{MoO}^3, 2 \text{ HCl}$ (52), que nous préférons écrire $\text{MoO}(\text{OH})^2 \text{ Cl}^2$ qui distille à 400° sans décomposition. Ce corps blanc donne une solution aqueuse légèrement jaune. Celle-ci, évaporée jusqu'à sec, fournit de l'anhydride molybdique. Plus généralement, si nous faisons passer du gaz chlorhydrique sur un molybdate quelconque chauffé à 450° , nous recueillons de la chlorhydrine molybdique. S'il y a suffisamment de gaz chlorhydrique, nous pouvons ainsi éliminer tout le molybdène sous cette forme (53). Cette réaction peut servir de méthode de dosage. Elle est assez précise pour permettre une détermination correcte du poids atomique du molybdène (54).

La chlorhydrine molybdique est très soluble dans l'éther avec lequel elle donne une combinaison. La solution étherée évaporée donne de gros cristaux qui, à l'air, s'altèrent assez rapidement en donnant de l'éther, de l'acide chlorhydrique et un résidu d'anhydride molybdique. Il suffit de verser de l'éther sur une solution aqueuse de chlorhydrine molybdique, pour obtenir après une violente agitation une phase étherée où se trouve rassemblée la majeure partie de la chlorhydrine (55).

(52) DEBRAY. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 46, p. 1101, année 1858.

(53) PECHARD. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 114, p. 173, année 1892.

(54) SMITH et MAAS. — Teit. anorg. chem. t. 5, p. 280, année 1894.

(55) VANDERBERGUE. — Bul. Asso. Roy. belge. t. 29, p. 281, an. 1895.

L'anhydride molybdique se dissout dans l'acide sulfurique concentré et chaud d'où l'on peut extraire des cristaux incolores, déliquescents, solubles dans l'eau, qui chauffés dégagent de l'anhydride sulfurique et qui répondent à la formule d'un anhydride molybdosulfurique $\text{MoO}^3, \text{SO}^3$ (56). Vis-à-vis de ces deux acides forts, l'anhydride molybdique semble jouer le rôle d'un oxyde basique. D'une façon générale, l'anhydride molybdique tend à donner avec les anions, des complexes. Ces nouveaux anions sont en général jaunes ou blancs. Parmi eux, on connaît l'acide fluoxymolybdique l'acide molybdoiodique MoO^3IH^3 , les acides périodomolybdique, sulfomolybdiques, l'acide molybdosélénieux $5 \text{MoO}^3, \text{SeO}^2$, l'acide phosphomolybdique $\text{P}^2\text{O}^5, 20 \text{MoO}^3, 24 \text{H}^2\text{O}$, les acides arséniomolybdiques, antimoniomolybdiques, molybdovanadiques, l'acide oxalomolybdique, silicomolybdique, titanomolybdique, zirconomolybdique, molybdomanmanique, molydochromique..... A chaque acide, correspond un certain nombre de sels plus ou moins complètement isolés.

La constitution de ces anions complexes est encore très hypothétique. Ce que l'on peut conclure, c'est que ce ne sont pas des molybdates mais des produits de substitution d'un ou plusieurs groupements de l'anion primitif par un des deux groupes MoO^4 ou Mo^2O^7 (57). Cette facilité de donner des complexes rapproche le molybdène du tungstène.

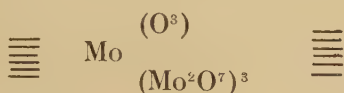
Nous avons indiqué que suivant son état physique, l'anhydride molybdique se dissolvait plus ou moins facilement dans les acides, sauf peut être dans l'acide tartrique et le sulfate acide de sodium où toutes les variétés d'anhydride molybdique semblent très solubles.

(56) SCHULTZE et SALLACK. — Ber. Chem. Gesell. t. 4, p. 14, année 1871.

(57) COPAUX. — Bull. Soc. Ch. 4^e série, t. 12, p. 13, année 1913.

Par contre, il est toujours très facilement dissous par les solutions alcalines pour donner suivant les conditions expérimentales, divers molybdates.

Les plus connus, parce qu'ils sont les plus stables, sont les paramolybdates alcalins, obtenus en dissolvant l'anhydride molybdique dans un léger excès d'un carbonate alcalin. Par évaporation à sec, puis redissolution du résidu dans un peu d'eau chaude, on obtient au refroidissement des corps cristallisés, dérivés de l'anion hexavalent $[\text{Mo}^{\text{v}}\text{O}^{24}]$ que M. Copaux (57) suivant en cela la règle générale que nous avons indiquée écrit :



Dans notre étude sur le dosage du molybdène par précipitation de certains composés molybdiques, nous avons montré l'existence de l'anion divalent $[\text{MoO}^4]$ beaucoup plus simple comme constitution. La stabilité de cet anion semble assurée par la présence des cations baryum, plomb, mercure. Cependant, on a pu isoler les molybdates alcalins $\text{MoO}^4\text{K}^2, 5 \text{H}_2\text{O} - \text{MoO}^4(\text{NH}^4)^2 - \text{MoO}^4\text{Na}^2, 2 \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MoO}^4\text{Na}^2, 10 \text{H}_2\text{O}$. — Le molybdate de potassium a été obtenu (58) en dissolvant l'anhydride molybdique dans la potasse et en évaporant ensuite. Ce sel est très déliquescent, absorbe facilement le gaz carbonique de l'air et se transforme en d'autres molybdates. Sa solution est nettement alcaline. Le molybdate d'ammonium (59) s'obtient en dissolvant dans l'ammoniaque l'acide molybdique. On concentre à chaud. Au refroidissement, il précipite de petits prismes

(58) DELAFONTAINE. — Jour. prakt. chem. t. 95, p. 136, année 1865.

(59) MARIGNAC. — Ar. Sc. phy. nat. p. 30, année 1867.

(60) DELAFONTAINE. — Jour. prakt. chem. t. 95, p. 140, année 1865.

clinoï rhombiques qui perdent à l'air de l'ammoniac et se transforment au contact de l'eau en molybdate acide. Le molybdate de sodium (60) s'obtient de la même façon que le molybdate de potassium. Si l'on fait la cristallisation à une température inférieure à 6°, on a le molybdate à dix molécules d'eau... A une température supérieure, on a celui à 2 molécules d'eau. D'ailleurs, légèrement chauffé, le premier sel abandonne de l'eau et engendre le molybdate à 2 molécules d'eau.

A côté de l'anion bivalent $[\text{MoO}_4]$, on a pu caractériser par leurs sels alcalins ou alcalinoterreux d'autres anions, tels que l'anion bivalent bimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ l'anion bivalent trimolybdique $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ l'anion bivalent tétramolybdique $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ et l'anion bivalent monomolybdique $[\text{Mo}_9\text{O}_{28}]$.

Nous pouvons considérer ces anions bivalents comme dérivés de l'anion molybdique $[\text{MoO}_4]$ dans lequel, il s'est fixé un certain nombre de molécules d'anhydride molybdique. Par continuité, nous pouvons admettre entre l'anion bivalent tétramolybdique et l'anion bivalent monomolybdique, l'existence des anions bivalents $[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ et $[\text{Mo}_8\text{O}_{25}]$.

Nous avons indiqué en solution l'existence de l'acide bimolybdique analogue à l'acide bichromique et que nous n'avons pas pu isoler. Nous avons voulu en obtenir les sels alcalins.

Cas du bimolybdate de potassium:

Ullik (61) a fondu ensemble, une molécule gramme de carbonate de potassium et deux d'anhydride molybdique. En reprenant par une petite quantité d'eau chaude la mas-

(61) ULLICK. — An. Chem. Pharm. Lieb. t. 144, page 208, année 1869.

sé obtenue, il a eu, par refroidissement, de gros cristaux qui se décomposent spontanément dans l'eau mère et qu'il n'a pu faire recristalliser. A cause de leur instabilité, l'auteur n'est pas parvenu à les analyser et admet la formule $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{K}^2$ d'après le mode d'obtention. Devant cet échec, nous avons opéré différemment. Notre méthode est très simple. Nous partons de la solution saturée d'acide bimolybdique que nous neutralisons exactement par une solution concentrée de potasse, en présence de quelques gouttes de phénolphthaléine, à la température de 6° à 7° . La solution abandonnée dans un dessiccateur à acide sulfurique, s'évapore. Il se forme peu à peu des cristaux blancs, très petits. Recueillis, séchés entre deux feuilles de papier buvard, ils sont mis dans un dessiccateur à acide sulfurique. Nous allons montrer qu'ils répondent à la formule $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{K}^2$ qui rappelle celle du bichromate de potassium. Nous partons d'un poids donné de produit que nous chauffons à 450° de façon à mesurer le degré d'hydratation. Ensuite, nous le dissolvons dans l'eau où nous constatons un léger excès d'alcalinité à la phénolphthaléine. Ceci est déjà une preuve que le bimolybdate alcalin a bien été isolé. La solution est alors dosée par la méthode permanganométrique.

Poids initial de bimolybdate de potassium..	0,4237 grs	0,5188 grs
Poids après un chauffe de 6 heures à 450° ..	0,4221 grs	0,5177 grs
Volume de solution à 3,16 grs de MnO^4K par litre utilisé pour le dosage permanganométrique	65,9 cm^3	81,0 cm^3
Poids de molybdène dosé	0,2108 grs	0,2592 grs
Poids théorique de molybdène d'après la formule $192/382 \times (\text{Poids du produit initial})$	0,2129 grs	0,2607 grs
Différence en %	1 %	0,5 %

Les résultats indiqués montrent que le produit obtenu est anhydre et répond à la formule proposée.

Cas du bimolybdate de sodium.

Le bimolybdate de sodium se forme dans les mêmes conditions que le bimolybdate de potassium (62). Il peut aussi se préparer (62) en fondant une molécule gramme d'anhydride molybdique et deux molécules grammes d'azotate de sodium. La masse fondue est reprise par l'eau. L'azotate de sodium en excès se dissout. On obtient de petits cristaux soyeux et peu solubles dans l'eau froide. Si la cristallisation a lieu à chaud, on a des cristaux en prismes quadratiques, peu solubles dans l'eau, de composition $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{Na}^2, \text{H}^2\text{O}$ (63) ou $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{Na}^2, 7 \text{H}^2\text{O}$ (64). L'existence de ce dernier hydrate est douteuse.

Pour obtenir le bimolybdate de sodium, nous avons opéré exactement de la même façon que pour le molybdate de potassium. Il suffit de remplacer la liqueur de potasse par une solution de soude très concentrée. Les dosages sont identiques.

Poids initial de bimolybdate de sodium	0,5000 gr.	0,5000 gr.	1.0000 gr.
Poids après 3 heures de chauffage à 100°	0,4991 gr.	0,4989 gr.	0,9993 gr.
Poids après 3 heures de chauffage à 450°	0,4525 gr.	0,4527 gr.	0,9054 gr.
Perte en eau	0,0475 gr.	0,0473 gr.	0,0946 gr.
Pourcentage en eau du produit	9,50 %	9,46 %	9,46 %
Volume de solution à 3,16 grs de MnO^4K par litre utilisé pour le dosage	77,2 cm^3	77,3 cm^3	154,9 cm^3
Pourcentage de molybdène dosé	49,42 %	49,50 %	49,58 %

En adoptant la formule $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{Na}^2, 2 \text{H}^2\text{O}$, nous trouvons:

% d'eau = 9,32 % % de molybdène = 49,76

Avec la formule $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{Na}^2, \text{H}^2\text{O}$, nous obtenons:

% d'eau = 4,8 % % de molybdène = 52,1 %

Par conséquent, le corps cristallisé isolé a pour formule $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ qui rappelle celle du bichromate de sodium $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Nous ne retrouvons pas les résultats de Svanberg et Struve (63) ou de Gentile (64). Ceci tient peut être à ce que les méthodes employées sont différentes.

Il convient de faire ici une remarque importante.

La facilité avec laquelle le trioxyde de molybdène donne des anions complexes avec les acides forts et surtout les acides faibles, l'existence d'un nombre important d'anions bivalents incolores, constitués uniquement de molybdène hexavalent et d'oxygène, tels que l'anion molybdique, bimolybdique, paramolybdique, etc... caractérisent un anhydride d'acide faible.

*Note sur le dosage du molybdène par formation
d'un précipité de molybdate de baryum :*

Les divers anions décrits précédemment sont précipités de leurs solutions par les nitrates de calcium, de baryum, de plomb, de cadmium, etc... On peut se demander si, par exemple, dans le cas des bimolybdates alcalins, il ne se forme pas des bimolybdates insolubles. S'il en est ainsi, la théorie des dosages par précipitation à l'état de molybdate que nous avons indiquée est fausse.

Nous allons prendre le cas de la précipitation par le chlorure de baryum. Il existe le trimolybdate de baryum obtenu en précipitant le trimolybdate de sodium par le chlorure de baryum (13), le paramolybdate de baryum obtenu en précipitant un paramolybdate alcalin par le nitrate de baryum (13), le tétramolybdate acide de baryum formé lors de l'attaque de l'anhydride molybdique par le car-

(62) ULLICK. — An. Chem. Pharm. Lieb. t. 144, p. 211, ann. 1867.

(63) SVANBERG et STRUVE. — J. prakt. Chem. t. 44, p. 257, ann. 1848.

bonate de baryum (13), le nonomolybdate de baryum produit par l'action de l'acide nitrique sur le molybdate de baryum (13). En réalité, dans cette dernière réaction, suivant la concentration des deux réactifs, on isole des sels de composition variable.

Partons de 20 cm³ d'une solution d'acide bimolybdique à 1/20 de molécule gramme par litre. Versons goutte à goutte une solution concentrée de chlorure de baryum en agitant énergiquement. Un louche se produit peu à peu, puis un précipité se forme. Ce dernier filtré, lavé à l'eau et à l'alcool, séché à 250° pendant deux heures, donne un poids de 0 gr. 4690. S'il s'est formé du bimolybdate de baryum, nous devons trouver un poids de $441/20 \times 20/1000 = 0$ gr. 441. S'il s'est formé du molybdate de baryum, nous obtenons un poids de $297 \times 2/20 \times 20/1000 = 0,594$. Le poids expérimental se place beaucoup plus près du résultat relatif à la formation de bimolybdate que du dernier. Le précipité doit être en réalité un mélange des deux sels de baryum avec prédominance de bimolybdate.

Partons à nouveau de 20 cm³ d'une solution d'acide bimolybdique à 1/20 de molécule gramme par litre, que nous étendons par addition de 40 cm³ d'eau pure, puis portons à 70°. Versons goutte à goutte une solution de chlorure de baryum à une molécule gramme par litre. Agitons violemment. Un louche se produit et peu à peu, mais beaucoup plus rapidement que dans l'expérience précédente, un précipité blanc se forme. Quand une addition de réactif ne donne plus de précipité, nous portons la liqueur à l'ébullition pendant vingt minutes. La solution est ensuite refroidie. Nous vérifions à nouveau que tout le molybdène a disparu de la liqueur, par ajout de chlorure de baryum. Le précipité traité comme avons fait plus haut, pèse 0 gr. 5870. Nous concluons que, contrairement aux résultats précédents, nous avons maintenant le molybdate de baryum en majeure partie dans le précipité.

Faisons une nouvelle expérience en partant de 20 cm³ de solution d'acide bimolybdique que nous neutralisons avec de la soude. Nous ajoutons ensuite 20 cm³ d'une solution d'acétate de sodium à 20 grs par litre. Nous acidifions légèrement avec de l'acide acétique. Nous portons la liqueur à 70° et nous versons le réactif de chlorure de baryum déjà utilisé. Le précipité se forme et se rassemble rapidement. Au bout de vingt minutes d'ébullition et après vérification que la totalité du molybdène a été précipitée, le produit insoluble est soumis à la série d'opérations précisées dans les expériences précédentes. Son poids est de 0 gr. 5987. Nous avons obtenu le molybdate de baryum. Ce corps est pratiquement insoluble dans l'eau et l'acide acétique; mais très soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Il est facile d'expliquer les résultats obtenus. A froid, il se forme le bimolybdate de baryum peu soluble. Comme l'acide bimolybdique s'hydrolyse facilement, il existe toujours des traces d'acide molybdique en solution qui précipite sous forme de molybdate de barym insoluble. Cette précipitation favorise l'hydrolyse lente, de sorte que le produit recueilli est un mélange de bimolybdate et de molybdate de baryum.

A chaud, la réaction d'hydrolyse est accélérée. L'acide chlorhydrique libéré par la formation du bimolybdate et qui tend à détruire le molybdate de baryum est chassé partiellement. Dans ce cas, tout concorde donc à favoriser la production de ce dernier corps. Dans la dernière expérience, l'acide chlorhydrique est totalement transformé en chlorure de sodium et ne nuit pas. L'hydrolyse est de plus totale. Les résultats sont identiques pour le molybdate de calcium, de cadmium ou de plomb. Cet ensemble de faits explique la façon d'opérer que nous avons suivie pour les dosages pondéraux du molybdène.



CHAPITRE IV

L'ION PERMOLYBDIQUE

Dans certaines conditions, l'anhydride molybdique et les anions qui en dérivent, se dissolvent dans l'eau oxygénée froide ou tiède. Les solutions jaune-orangé obtenues conservent leur coloration même à l'ébullition, ce qui prouve la stabilité des produits formés. Si la liqueur est très acide ou basique, la teinte tend vers le rouge. Par évaporation des solutions précédentes, on est arrivé à isoler divers corps définis et qui dérivent d'un anion monovalent que nous appellerons permolybdique, par analogie avec l'ion perchromique obtenu dans les mêmes conditions et que nous écrirons $[\text{MoO}^*]$.

Les permolybdates connus sont jaune-orangé, ce qui nous fait attribuer cette coloration au nouvel anion.

Ils s'obtiennent tous en dissolvant, de préférence à chaud, un molybdate dans de l'eau oxygénée.

On connaît le permolybdate de potassium MoO^*K , $2 \text{H}^2\text{O}$ (65), le permolybdate d'ammonium $\text{MoO}^*(\text{NH}^4)$, $2 \text{H}^2\text{O}$ (66), le permolybdate de sodium MoO^*Na , $3 \text{H}^2\text{O}$ (66), le permolybdate de baryum $(\text{MoO}^*)^2 \text{Ba}$. (67).

(64) GENTILE. — J. prakt. Chem. t. 95, p. 140, année 1865.

(65) STRUVE. — J. prakt. Chem. t. 58, p. 493, année 1853.

(66) PÉCHARD. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 112, p. 628, année 1891.

(67) PÉCHARD. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. 108, p. 1052, année 1889.

La découverte de ces corps a donné l'explication du fait antérieurement connu de la coloration orangée prise par l'eau oxygénée dès qu'on verse un peu d'une solution de molybdate alcalin.

Cette réaction est très sensible surtout en milieu sulfurique (68) de sorte qu'elle peut servir de réactif indicateur. Si la solution est très riche en acide sulfurique et en eau oxygénée, ou suffisamment basique, sa couleur est rouge. On a admis pour expliquer ce fait l'existence d'un anion suroxygéné très instable dont les sels alcalins n'ont pas été isolés avec certitude (69, 69 bis et 69 ter). Ce qu'on sait, c'est qu'ils sont rouge brique. Nous avons constaté que leur solution, comme eux-mêmes, se décompose à la lumière avec dégagement d'oxygène et jaunit. Ces corps exposés à l'air finissent par se décolorer au bout d'un certain temps. Nous n'avons pu étudier cet état instable.

L'anion monovalent permolybdique (MoO^4), caractérisé des autres anions molybdiques par sa couleur si l'on excepte l'acide molybdique hydraté, est bien chimiquement différent de ces derniers. Ceux-ci précipitent tous en présence de phosphate ammoniacal. Au contraire, ce réactif ne donne pas de produit insoluble avec l'anion permolybdique. L'absence du précipité de phosphomolybdate d'ammonium en milieu neutre montre que nous avons affaire avec une individualité ionique distincte.

L'acide permolybdique MoO^4H , n'a jamais été isolé de ses solutions. Ces dernières sont jaunes, se conservent assez bien à l'air et résistent à l'ébullition prolongée. Par évapo-

(68) DENIGES. — Bul. Soc. Chim. t. 1, page 4, année 1892.

(69) MUTHMANN et NAGEL. — Ber. Chem. Gesell. t. 31, p. 1836, année 1898.

(69 bis). MELIKOF et PISSARJEWSKI. — Ber. Chem. Gesell. t. 31, p. 632 et p. 2448, année 1899.

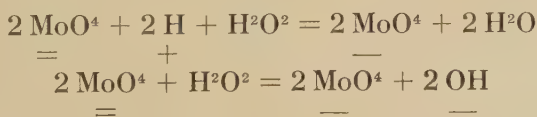
(69 ter) GLEU. — T. Anorg. Chem. t. 204, p. 67, année 1932.

ration, nous avons obtenus des produits amorphes, plus ou moins colorés en jaune, de composition variable. Il en résulte que l'acide, stable en solution, ne l'est pas à l'état solide. Il abandonne facilement de l'oxygène et de l'eau. Cette instabilité fait que sa formule est très discutée. Certains admettent pour formule $\text{Mo}^2\text{O}^7, 4 \text{H}^2\text{O}$ (67), d'autres préfèrent l'écrire $[2 \text{MoO}^3, \text{H}^2\text{O}^2]$ (69) ce qui revient à admettre une combinaison de l'anhydride molybdique avec l'eau oxygénée. Etant donné la couleur de l'ion et son insensibilité envers le réactif peut-être le plus caractéristique du molybdène hexavalent, nous considérons cette formule comme insuffisante. Le permanganate de potassium, les hydracides sont décomposés par l'acide permolybdique. Pour ces acides, il y a mise en liberté de l'halogène. Cette dernière propriété explique pourquoi les solutions d'acide permolybdique se conservent mal en milieu chlorhydrique.

Alors que dans l'action de l'eau oxygénée sur l'anhydride chromique, on obtient un acide perchromique bleu soluble dans l'éther, il ne nous a pas été possible d'obtenir une phase éthérée contenant de l'acide permolybdique.

D'une façon générale les solutions contenant l'anion permolybdique se conservent mieux en milieu sulfurique qu'en milieu basique. De fortes basicités le détruisent.

Nous pouvons admettre, pour expliquer la formation de l'anion permolybdique, une des deux équations ci-dessous, suivant les conditions initiales :



En pratique, pour traduire exactement les faits observés, il faut joindre à ces équations, une équation de décomposition de l'eau oxygénée due à la seule présence des composés molybdiques.



On voit, en effet, se dégager de l'oxygène dès qu'on introduit le réactif, pourvu cependant que la concentration en bioxyde d'hydrogène soit assez élevée.

Cette action de l'eau oxygénée sur les anions molybdiques, rapproche davantage ces derniers des anions chromiques plutôt que des anions manganiques. L'anion permolybdique ressemble à l'anion perchromique beaucoup plus qu'à l'anion permanganique décomposé en présence du bioxyde d'hydrogène.

Préparation de l'acide permolybdique :

L'appareil se compose (fig. 2) d'une large éprouvette B dans laquelle nous avons mis de l'acide molybdique — de préférence à l'anhydride molybdique moins facilement attaquable — et bouchée par un bouchon de liège percé de deux trous. Par ces trous, passent le tube A R₁ B, muni du robinet à 3 voies R₁, et le tube BR₂. Ce tube a un étranglement M. De son extrémité à M, nous avons enfoncé du coton de verre. Le robinet à 3 voies R₂ met en communication la large éprouvette B, avec la trompe à vide T soit par le tube R₂ T₁ soit par le chemin R₂CE₂T₂. Le flacon A, élevé au-dessus de l'éprouvette B, contient de l'eau oxygénée à 97 % en poids. L'éprouvette B est placée dans un vase de Dewar argenté contenant un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'acétone, de façon à obtenir une température comprise entre (—15° et —30°). Pour éviter d'avoir à remplacer trop souvent ce mélange au cours des expériences, l'appareil est enfermé dans un « Frigidaire ». Ce dernier est un appareil commercial de production du froid, qui, par un réglage approprié, maintient d'une façon assez constante une température de (—5°) environ. Ouvrons convenablement les robinets R₁ et R₂, la trompe à vide fonctionnant. L'eau oxygénée passe du flacon A dans la large éprouvette B et attaque l'acide molybdique. Quand nous jugeons que l'eau oxygénée est en quantité suffisante, nous fermons les deux robinets. Au

bout de quatre heures, la réaction est terminée. Suivant les proportions de réactif, nous avons dans l'éprouvette B, soit de l'acide molybdique et une phase liquide jaune, soit de l'eau oxygénée cristallisée et une solution jaune.

Nous enfonçons le tube MR_2 dans le liquide presque jusqu'à la phase solide. Nous mettons en ouvrant convenablement les robinets à 3 voies R_1 et R_2 , en communication l'éprouvette B avec l'éprouvette C située à un niveau infé-

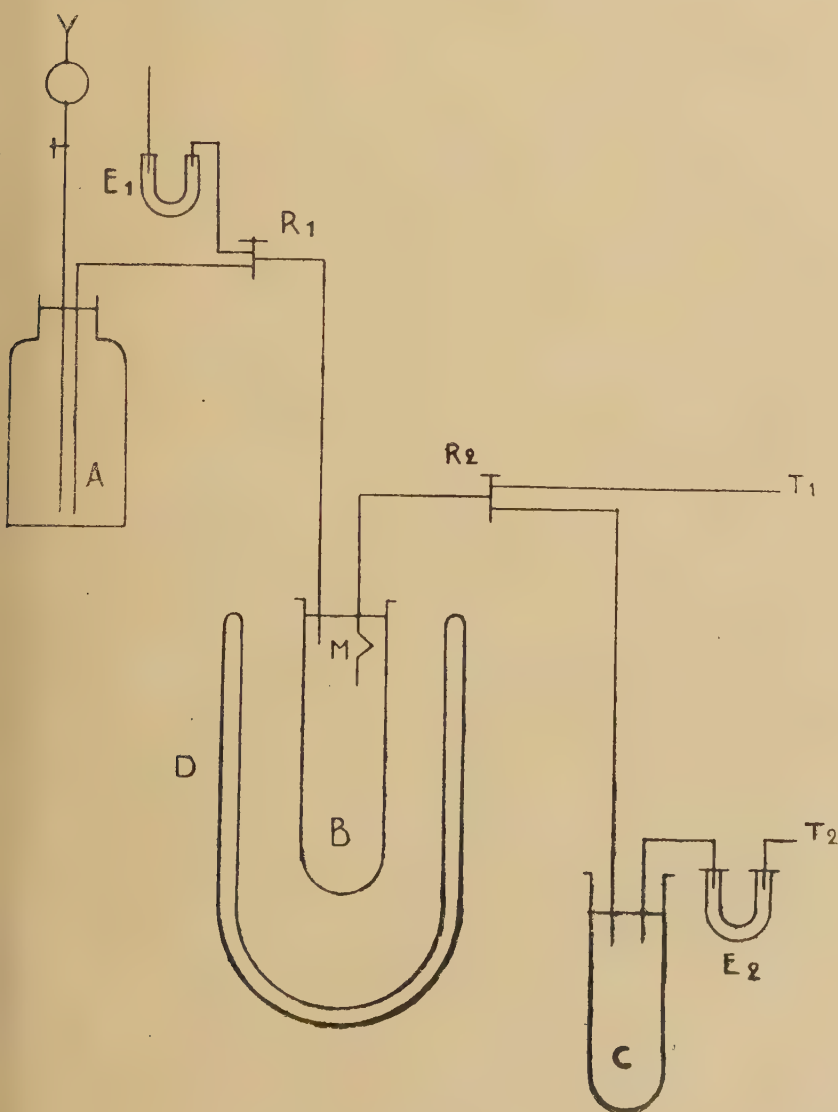


FIG. 2

rieur et avec la trompe T₂. L'air desséché sur le tube en U, E₁, rempli de potasse solide, permet le siphonnage de la solution jaune dans l'éprouvette C. Le coton de verre retient les cristaux d'eau oxygénée ou l'acide molybdique. Cette opération terminée, la température de tout l'appareil est ramenée à (—2°) environ. Par suite de l'évaporation produite par la trompe à vide et par la présence desséchante de l'oxyde de phosphore P²O⁵ contenu dans le tube en U, E₂, il se dépose peu à peu un corps jaune au fond de l'éprouvette C.

Ce produit est soluble dans l'eau. Laissé à l'air, à la température ordinaire, il blanchit lentement et finit par se transformer totalement en acide molybdique, suivant l'équation :



A la lumière solaire, cette décomposition est plus rapide. En tube scellé, le corps résiste mieux. Cette résistance est accrue par abaissement de la température. Cependant, dans aucun cas, il ne faut pas espérer conserver très longtemps cet acide.

Le mode de dosage le plus simple consiste à le chauffer à 450° et à le peser aussitôt après. A cette température, par perte successive d'oxygène et d'eau, il reste l'anhydride molybdique.

Dans les trois expériences que nous indiquons la proportion des réactifs utilisés a varié.

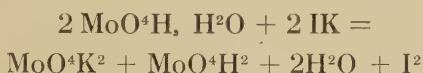
Dans la première expérience, nous avons mis en présence 200 cm³ d'eau oxygénée à 97 % et 5 grs d'acide molybdique ; dans la seconde, 50 cm³ d'eau oxygénée pour 50 grs d'acide molybdique ; dans la troisième, 50 grs d'acide molybdique pour 20 cm³ d'eau oxygénée.

	Première expérience	Deuxième expérience	Troisième expérience
Poids initial de produit à doser	1,0000 gr	1,0000 gr	1,0000 gr
Poids après chauffage à 450°	0,7993 gr	0,8005 gr	0,8009 gr
Poids théorique d'anhydride molybdique en admettant la formule	$[\text{MoO}^4\text{H}, \text{H}^2\text{O}] = \frac{144}{179} \times 1 = 0,8044 \text{ gr}$		
Précision moyenne	0,6 %	0,5 %	0,4 %

Ces résultats montrent que la formule proposée MoO^4H , H^2O est satisfaisante.

La méthode analytique utilisée est suffisamment précise pour que l'on puisse s'en contenter.

Cependant, nous en indiquerons une nouvelle, basée sur la décomposition par l'acide permolybdique, de l'iodure de potassium :



Nous verrons ultérieurement qu'en milieu neutre ou faiblement acide, l'iodure de potassium en solution n'attaque pas ou attaque très lentement l'acide molybdique. La même constatation est à faire au sujet de l'hyposulfite de sodium. Dans ces conditions, nous versons dans une solution d'acide permolybdique, un volume suffisant d'une solution d'iodure de potassium à 1/10 de molécule gramme par litre. Nous ajoutons un volume équivalent d'une solution sulfurique décijnormale. Au bout d'un quart d'heure, la réaction est terminée à la température ordinaire. Nous neutralisons la liqueur par du bicarbonate de sodium qui est inactif envers l'iode et l'hyposulfite de sodium. Nous dosons en présence d'empois d'amidon, l'iode libre par une solution à 1/10 de molécule gramme d'hyposulfite de sodium par litre. Si l'on n'ajoutait pas du bicarbonate de sodium, une partie de cette dernière liqueur serait utilisée pour réduire l'acide molybdique partiellement. Si l'acide

iodhydrique reste pendant trop de temps en présence d'acide molybdique, il le réduit pour donner des bleus de molybdène ou des cathions du molybdène pentavalent suivant les conditions opératoires.

Dans nos conditions opératoires, cette réaction est tout à fait négligeable.

Dissolvons [1,700 gr.] d'acide permolybdique MoO_4H , H_2O , dans 100 cm^3 d'eau. Nous obtenons une solution à 1/10 de molécule gramme de ce corps par litre qui correspond à 1 litre de la solution d'hyposulfite de sodium décinormale. Prélevons en 10 cm^3 . Ajoutons 20 cm^3 d'eau pure, 20 cm^3 de solution d'iodure de potassium et 20 cm^3 de solution d'acide sulfurique, ces solutions ayant les titres déjà indiqués. Après neutralisation, dosons l'iode libéré par la solution d'hyposulfite.

Nous trouvons successivement: 9 cm^3 8 — 9 cm^3 9 et 10 cm^3 1. La moyenne est 9 cm^3 93. La théorie prévoit 10 cm^3 . La précision moyenne est de 0,8 % environ. Nous confirmons par cette méthode, les résultats déjà indiqués.

Nous avons obtenu des quantités appréciables d'acide permolybdique, en faisant arriver de l'ozone provenant de la polymérisation de l'oxygène desséché, sous l'influence de l'effluve dans l'ozoniseur de Berthelot, dans une solution refroidie à (5°) d'acide bimolybdique. La solution jaunit assez faiblement d'ailleurs.

Nous allons montrer maintenant qu'il s'en forme aussi dans l'électrolyse de solutions molybdiques. Dans ce but, utilisons l'électrolyseur déjà décrit pour obtenir le molybdène.

L'anode est ici placée dans le vase poreux qui contient la solution molybdique. Si cette dernière est alcaline au bout d'un temps même très long de passage du courant, elle ne décompose pas l'iodure de potassium une fois qu'elle

été légèrement acidifiée par de l'acide sulfurique. La réaction est rendue très sensible par addition d'un peu d'empois d'amidon. Il n'en est pas de même en liqueur acide, chlorhydrique ou sulfurique, avec anode de platine ou de plomb. De plus la solution est jaune. Cette oxydation molybdique peut être interprétée différemment. Dans le cas d'une acidité sulfurique, on pourrait croire que c'est l'anion persulfurique qui oxyde l'anion molybdique. Il n'en est pas en. Nous avons vérifié que cela ne se produit pas en mélangeant du persulfate d'ammonium et du molybdate d'ammonium en milieu sulfurique. Nous pouvons admettre la formation d'eau oxygénée ou d'ozone par l'oxygène anodique suivie d'une attaque par un de ces réactifs sur l'anion molybdique. Il est certain qu'il en est ainsi, si ces corps se produisent. Nous pouvons envisager aussi l'action en milieu acide, de l'oxygène anodique sur l'anion molybdique:



Quoiqu'il en soit, l'oxydation se produit et est plus sensible avec l'anode de platine et surtout de plomb qu'avec une anode de nickel. Pour le platine, on peut attribuer l'augmentation de rendement à la grande surtension du métal. Pour le plomb, on peut admettre la formation de peroxydes de plomb instables qui favorisent l'oxydation de l'anion molybdique.

La formation de l'anion permolybdique nous a paru particulièrement nette avec une solution légèrement sulfurique d'acide bimolybdique. Par oxydation électrochimique, le jaunit. Evaporée, elle dépose un produit jaune qui séché et redissout dans l'eau, redonne une liqueur jaune recomposant l'iodure de potassium. Nous estimons que ce

mode d'obtention de l'acide permolybdique n'a pas de valeur pratique étant donné son faible rendement. Nous avons rapidement indiqué cette oxydation électrolytique pour bien montrer l'importance du diaphragme de l'électrolyseur dans l'obtention du molybdène ou, comme nous le verrons plus loin, dans la réduction électrolytique des solutions molybdiques.

CHAPITRE V

LE CATHION DU MOLYBDÈNE PENTAVALENT

Introduction : Tous les anions molybdiques sont très sensibles à l'action des réducteurs même faibles, surtout en milieu acide.

Le molybdène, de numéro atomique 42, se trouve dans la sixième colonne verticale du tableau de la classification périodique des éléments. Il appartient donc à la famille de l'oxygène avec le soufre et le chrome. Il est entouré du mazarium n° 43, du tellure n° 52, du niobium n° 41, du sélénium n° 34. Il ne ressemble pas aux éléments qui l'entourent; mais plutôt au tungstène et surtout au chrome situés tous les deux dans la même colonne verticale que lui, ainsi d'ailleurs qu'au vanadium et au manganèse placés le premier à la gauche, le second à la droite du chrome. La position du molybdène dans la classification périodique nous indique qu'il devrait avoir six valences au plus. L'anhydride molybdique, son oxyde le plus stable, correspond à l'hexavalence. On connaît aussi les chlorures MoCl^2 , MoCl^3 , MoCl^4 et MoCl^5 .

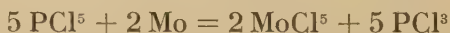
Par conséquent, le molybdène peut être bi, tri, tetra, penta et hexavalent. Cependant, et contrairement à la théorie, il est heptavalent dans l'acide permolybdique.

Il résulte de cette multiplicité des valences que le molybdène présente une très grande variété de composés. Cette complication est encore accrue par le fait que l'acide molybdique qui est faible s'engage facilement dans de nombreux complexes.

Tous les cathions du molybdène dérivent des valences 5, 4, 3 et 2. Ils donnent des solutions rouges ou noires suivant la concentration si l'anion n'est pas coloré. Cependant, à concentrations égales, le cathion pentavalent est plus rouge que le cathion trivalent. Ces remarques sur la couleur sont très importantes comme nous le verrons plus loin. On sait, en effet, qu'en présence d'un anion incolore, la solution présente la couleur du cathion si ce dernier conserve son individualité, c'est-à-dire s'il ne rentre pas dans un complexe.

Pentachlorure de molybdène :

Le pentachlorure de molybdène peut être obtenu de bien des façons. La synthèse la plus directe est certainement l'action du chlore sur le métal, chauffé vers le rouge sombre (70). Le pentachlorure de phosphore agit de la même façon (71).



Le molybdène que nous avons obtenu par voie électrolytique est facilement attaqué par le chlore. Cette expérience est simple et rapide.

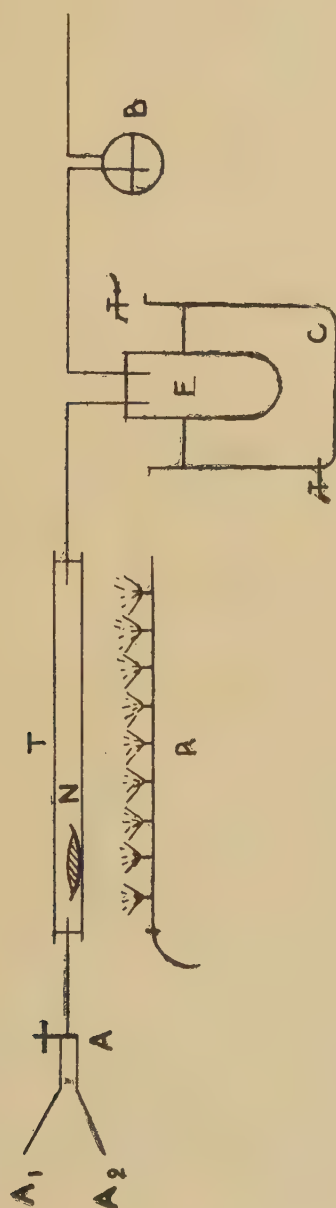
Le molybdène utilisé est réduit en poudre très fine, lavé à l'eau légèrement alcaline, puis à l'eau pure, à l'alcool et à l'éther et enfin desséché à 250° dans une atmosphère d'azote. Ces opérations terminées, il est étendu dans une nacelle de porcelaine (N) que nous plaçons dans un tube

(70) DEBRAY. — Comptes rendus, t. 66, p. 732, année 1868.

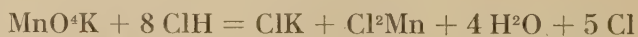
(71) EHRENFELD. — J. Am. Chem. Soc. t. 3, p. 81, année 1899.

à combustion en verre (T) chauffé par une rampe à gaz (R). Ce tube à combustion est suivi d'une éprouvet-

Fig. III



te (E) et d'un barboteur à acide sulfurique (B) (fig. 3). Par le robinet à 3 voies (A), nous saturons l'appareil d'azote sec, puis de chlore sec et exempt d'oxygène. Pour obtenir ce gaz nous n'utiliserons pas le procédé classique de Scheele basé sur l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse naturel parce qu'il ne conduit pas à du chlore pur. Nous faisons réagir de l'acide chlorhydrique concentré sur l'hydrate du manganèse tétravalent fraîchement précipité. Le mélange gazeux vient barboter dans une solution concentrée de sulfate de cuivre qui retient l'acide chlorhydrique entraîné, puis dans de l'acide sulfurique où l'eau est absorbée. La grande affinité de l'hydrate de manganèse pour l'oxygène fait que le chlore obtenu en est exempt. Ce mode de préparation à l'inconvénient de nécessiter l'obtention préalable de l'hydrate de manganèse. Nous avons donné la préférence à un procédé plus rapide et donnant du chlore aussi pur. Nous attaquons le permanganate de potassium solide par de l'acide chlorhydrique. Un dégagement régulier de chlore à lieu.



Le mélange gazeux vient barboter successivement dans une solution saturée de permanganate de potassium acidifiée par de l'acide sulfurique, dans une solution saturée de sulfate de cuivre et dans de l'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, le chlore obtenu est exempt d'acide chlorhydrique, d'eau et d'oxygène.

Une fois l'appareil saturé de chlore et purgé rigoureusement d'oxygène pour éviter la formation des oxychlorures de molybdène volatils qui gagneraient l'éprouvette E, nous élevons lentement la température jusqu'à 300-350°C.

Tout le molybdène se transforme en pentachlorure qui distille et se condense dans l'éprouvette E refroidie par un courant d'eau froide, sous forme d'aiguilles brillantes, noires à reflets rouges.

Le courant de chlore entraîne un peu du produit dans le barboteur (B) dont l'acide se colore en rouge. La réaction achevée, nous laissons refroidir l'appareil, tout en faisant passer un courant d'azote qui élimine le chlore.

Pour un gramme de molybdène traité, nous recueillons de 2 grs à 2 grs 3 de pentachlorure de molybdène au lieu de $273,5 : 95 \times 1 = 2 \text{ grs } 8489$ que nous devons avoir théoriquement. Le rendement n'est que de 70 à 80 %. Le produit assez volatil a été un peu entraîné par les courants gazeux.

Le corps obtenu fond à $[194^{\circ}5]$ et bout à $[269^{\circ}]$ sous 760 m/m de mercure. Debray (70) donne dans les mêmes conditions, 194° et 268° .

Les vapeurs de pentachlorure de molybdène et les solutions sont rouges. Sa solubilité dans l'eau est très grande. Acidifiée de plus en plus, par de l'acide chlorhydrique, sa solution tend vers le vert. Exposée à l'air, elle s'oxyde et bleuit. L'acide sulfurique se comporte pareillement; mais nous obtenons dans ce cas plus facilement la coloration bleue parce que l'oxyde bleu de molybdène est plus stable en milieu sulfurique qu'en milieu chlorhydrique. Avec l'acide azotique, l'oxydation est rapide, totale et conduit à l'acide molybdique.

Le pentachlorure de molybdène est soluble dans l'alcool et l'éther qu'il colore en vert. Il s'oxyde à l'air surtout humide; il donne alors des oxychlorures jaunes ou verts, puis la chlorhydrine molybdique et enfin l'acide molybdique.

L'analyse du corps est réalisée de la façon suivante :

Nous pesons du pentachlorure de molybdène sec dans un tube à bouchon rodé, plein d'azote. Nous le dissolvons dans une solution d'acide sulfurique demi-normale et nous titrons en présence de gaz carbonique avec une solution à 3 grs 16 de permanganate de potassium par litre. La

duit exempt de mercure même après plusieurs distillations en présence d'azote, du produit recueilli.

On sait aussi (72) que le molybdène réduit les solutions chlorhydriques d'acide molybdique en pentachlorure de molybdène. Il est certain qu'on pourrait l'extraire de ces solutions; mais les opérations seraient longues et pénibles.

Notons aussi qu'on peut l'obtenir en solution en faisant réagir le bleu de méthylène sur le trichlorure de molybdène: (73)

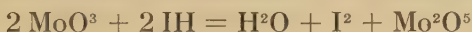


Action de l'acide iodhydrique sur l'acide molybdique

Cette réaction due à Berlin (74) s'écrit d'après cet auteur:



Plusieurs chimistes ont songé à l'utiliser pour le dosage du molybdène (75) par titrage de l'iode libéré par l'hypo-sulfite de sodium. Divers savants ont admis que la réaction se passait plutôt comme l'indique l'équation: (76-77-78-79)



Ces derniers auteurs chassent l'iode engendré par chauffage et indiquent que la réduction s'effectue plus ou moins conformément à l'équation précédente suivant la rapidité du chauffage, les concentrations initiales des réactifs et surtout l'acidité chlorhydrique du milieu.

Par conséquent, cette réaction ne peut pas d'après eux être pratiquement employée pour le dosage du molybdène.

Essais de réduction à froid :

Nous avons préalablement constaté que quelles que soient

(72) GUICHARD. — Bul. Soc. Chim. 4^e série, t. 1, p. 446, année 1907.

(73) THOMTON et ELDERLICE. — Journ. Am. Chem. Soc. t. 45, p. 668, année 1922.

(74) BERLIN. — J. prakt. Chem. t. 49, p. 444, année 1850.

(75) MAURO et DANESI. — Gazzetta, Chim. ital. p. 286, année 1881.

les concentrations des solutions d'iodure de potassium et de paramolybdate de sodium ou de potassium que nous mélangeons à froid, ou à la température d'ébullition, il n'y a jamais la moindre trace d'iode mis en liberté, même après plusieurs jours. L'acidité est nécessaire. Si l'acidité chlorhydrique ou sulfurique est faible, de l'iode est mis très lentement en liberté, à froid, au point qu'on peut le négliger par exemple dans le dosage de l'anion permolybdique. On se rend bien compte de la production d'iode en ajoutant du chloroforme à la solution. Cette nouvelle phase après agitation violente, se teinte en violet si la liqueur aqueuse contient un peu d'iode. S'il en est ainsi la phase aqueuse se colore en vert clair ou en bleu, suivant les concentrations.

L'acidité nécessaire pour que l'iode soit libéré à froid au bout de deux ou trois heures est nettement supérieure à la quantité d'acide correspondant à la formation de l'acide iodhydrique et molybdique à partir de l'iodure de potassium et du paramolybdate de sodium.

Prenons quatre flacons d'Erlenmeyer en pyrex de 250 cm³ que nous désignons par les lettres A, B, C et D. Mettons dans chacun d'eux, 10 cm³ d'une solution de paramolybdate de potassium à 1/25 de molécule gramme par litre, 10 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 1/4 de molécule gramme par litre, une quantité variable d'acide chlorhydrique deux fois normal et d'eau.

Dans le flacon A, nous ajoutons 10 cm³ d'acide deux fois normal et 20 cm³ d'eau. Dans le flacon B, 20 cm³ d'acide et 20 cm³ d'eau. Dans le flacon C, 30 cm³ d'acide et 10 cm³ d'eau. Dans le flacon D, 40 cm³ d'acide. Le volume total de la phase aqueuse est constant. La phase chloroformique est de 30 cm³. L'atmosphère de chaque erlenmeyer est saturée de gaz carbonique. De plus, chacun d'eux est hermétique.

quement bouché. La température moyenne est de 18°. Au bout d'un mois, nous constatons que la phase aqueuse est légèrement verte, que la phase chloroformique contient un peu d'iode — 0,0025 gr. au total, ce qui est insignifiant par rapport à la quantité qui aurait dû être libérée. Cependant dans chaque expérience l'acidité est largement supérieure à l'acidité nécessaire pour mettre en liberté les acides molybdique et iodhydrique. Notons aussi qu'une partie de l'iode libre provient de la dissociation de l'acide iodhydrique pendant la durée relativement longue où il a été en présence avec l'acide chlorhydrique.

Nous avons essayé d'accélérer cette réaction en utilisant divers catalyseurs sans pouvoir obtenir des résultats intéressants. Nous devons donc conclure que la réaction étudiée, sauf peut-être pour des acidités très fortes qui rendent les dosages très imprécis, n'est pratiquement pas possible à froid. Nous allons voir qu'il en est autrement à chaud.

Essais de réduction à l'ébullition :

Les expériences précédentes qui ont échoué à 20°, réussissent mieux à 60° et surtout aux températures plus élevées.

Prenons un ballon d'un litre en pyrex, fermé par un bouchon percé de deux trous. Par ceux-ci, faisons passer un premier tube de verre, touchant presque le fond du ballon et dont l'autre extrémité est surmontée d'une ampoule à robinet, et un second tube coudé qui communique avec un réfrigérant descendant vertical dont l'extrémité

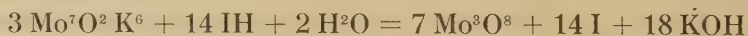
(76) GOOCH et FAIRBANK. — Zeit. Analg. Chem. t. 13, p. 101, année 1897.

(77) STÉPHAN. — Inaug. dissert. Zurich, année 1902.

(78) TREADWELL. — Traité d'Analyse Chimique, édition française 1919, t. 2, page 625.

(79) GOOCH et PULMAN. — T. 29, p. 358, année 1902.

plonge dans une solution saturée de bicarbonate de sodium contenue dans un flacon d'erlenmeyer. Nous reconnaissons là l'appareil qui nous a déjà servi dans l'étude critique de la méthode de Jamiesen. Par l'ampoule du tube plongeant dans le ballon de pyrex, introduisons dans ce dernier les quantités nécessaires de réactifs: 20 cm³ de paramolybdate de potassium à 1/35 de molécule gramme par litre, 30 cm³ d'eau, 30 cm³ d'iodure de potassium à 1/6 de molécule gramme par litre et 30 cm³ d'acide chlorhydrique à (1,5) molécules grammes par litre. Nous maintenons une douce ébullition pendant quatre heures. L'iode distille et se condense dans le réfrigérant descendant et dans l'erlenmeyer. Quand l'iode ne se dégage plus, ce qui est très visible étant donnée la couleur violette de ses vapeurs, nous dissolvons l'iode retenu dans le réfrigérant par de l'alcool. Cette solution iodée est ajoutée à la solution déjà contenue dans l'erlenmeyer. La liqueur ainsi obtenue et neutralisée par le bicarbonate de sodium car de l'acide chlorhydrique distille en fin d'opération, est dosée avec une solution d'hyposulfite de sodium à 1/10 de molécule gramme par litre, en présence d'empois d'amidon. Admettons que la réaction de réduction soit schématiquement représentée par l'équation



ou bien par la seconde équation :



D'après la première hypothèse, 3 molécules grammes de paramolybdate correspondent à 140.000 cm³ de solution d'iode décimale et par conséquent 20 cm³ de solution à 1/35 molécule gramme de paramolybdate correspondent à 26 cm³ 66 de solution d'iode décimale. Un raisonnement analogue fait avec la deuxième hypothèse, conduit dans les mêmes conditions à 40 cm³ de solution d'iode

décinormale. L'expérience nous a fourni le résultat de 26 cm³ 5. Par conséquent, la réaction, s'effectue dans ce cas suivant la première hypothèse. La différence atteint à peine 0,6 %. La liqueur restée dans le ballon est bleue.

Prenons maintenant le mélange suivant:

10 cm³ de solution à 1/35 de mol. gr. par litre de paramolybdate de potassium; 13 cm³ de solution à 1/6 de mol. gr. par litre d'iodure de potassium et 27 cm³ d'acide chlorhydrique à (1,5) mol. gr. par litre. Portons à l'ébullition et dosons l'iode distillé. Nous trouvons 13 cm³ 3 d'hyposulfite de sodium alors que la théorie basée sur la première hypothèse en prévoit 13 cm³ 33. La concordance est bonne.

Jusqu'ici, il y a eu toujours un excès d'iodure de potassium. Faisons à présent une réduction en présence d'un excès de paramolybdate. Dans ce but, mélangeons un volume déterminé de chacune des solutions précédentes : 40 cm³ de solution paramolybdique, 20 cm³ de solution iodhydrique, 20 cm³ de solution chlorhydrique et 20 cm³ d'eau. D'après la première hypothèse, pour que les solutions se correspondent il faudrait 32 cm³ de solution iodhydrique. Nous avons donc un excès de solution paramolybdique. Le dosage donne 33 cm³ 5 de solution à 1/10 de mol. gr. par litre d'hyposulfite, alors que l'oxydation totale de l'iodure en iode correspond à 33 cm³ 33. Puisque tout l'iodure a été détruit, nous pouvons doser permanganométriquement en présence d'acide sulfurique normal, la liqueur demeurée dans le ballon. Ce dosage n'est pas possible en présence d'iodure parce que ce dernier est oxydé avec mise en liberté d'iode par le permanganate de potassium.

A 20 cm³ de solution à 1/6 de mol. gr. par litre d'iodure de potassium correspondent 33 cm³ 33 de solution à 3 grs 16

de permanganate de potassium par litre. L'expérience nous donne 33 cm³ 5.

Cet ensemble de faits nous montre que dans les limites d'acidité utilisées, tout se passe comme si nous avions en solution l'oxyde Mo³O⁸, intermédiaire entre MoO³ et Mo²O⁵.

Influence de l'acidité :

D'après notre seconde hypothèse de réduction, à 10 cm³ d'une solution à 1/35 de mol. gr. par litre de paramolybdate de potassium, correspondent 9 cm³ 6 d'une solution à 1/4,8 de mol. gr. par litre d'iodure de potassium.

Prenons 10 cm³ de cette solution pour avoir un excès d'iodure par rapport au paramolybdate. Pour faire passer le potassium sous forme de chlorure, il suffit d'ajouter 3 cm³ 79 d'acide chlorhydrique normal. Dans ces conditions nous avons engendré l'acide molybdique et l'acide iodhydrique. Ajoutons-en 4 cm³, c'est-à-dire un léger excès, puis chauffons. Au bout de deux heures d'ébullition, la réaction n'est pas encore commencée. Il faut dépasser 6 cm³ d'acide chlorhydrique normal pour que la réduction devienne notable.

Mélangeons 10 cm³ de solution à 1/35 mol. gr. par litre de paramolybdate de potassium.

10 cm³ de solution à 1/4,8 mol. gr. par litre d'iodure de potassium.

20 cm³ d'acide chlorhydrique à (1,5) mol. gr. par litre.

Maintenons constant pendant la durée de l'ébullition, le niveau liquide du ballon par addition d'eau. Au bout de deux heures, la liqueur d'un bleu foncé n'a dégagé qu'une faible quantité d'iode correspondant à 2 cm³ environ d'une solution d'iode décinormale, alors que la théorie basée sur la seconde hypothèse émise prévoit 20 cm³. Si nous ne maintenons pas le niveau constant, c'est-à-dire si nous

n'ajoutons pas d'eau au cours de l'ébullition, l'iode se dégage de plus en plus au fur et à mesure que la liqueur se concentre. Ceci montre le rôle de la concentration en acide.

En opérant ainsi, avec un mélange de 10 cm³ de solution à 1/35 mol. gr. par litre de paramolybdate de potassium; de 10 cm³ de solution à 1/4,8 mol. gr. par litre d'iodure de potassium et de 20 cm³ de solution à 3 mol. gr. par litre d'acide chlorhydrique, le dosage de l'iode donne [20 cm³ 1] de solution décimale d'hyposulfite de sodium. Si dans le mélange précédent nous remplaçons les 20 cm³ de solution acide à 3 mol. gr. par litre, par 20 cm³ de solution à 6 mol. gr. par litre d'acide chlorhydrique, nous trouvons [20 cm³ 9]. La théorie prévoit 20 cm³. La première expérience donne très sensiblement le résultat théorique. La seconde le dépasse. A 10 cm³ de solution iodhydrique employée correspondent 20 cm³ 83 de solution d'hyposulfite décimale. Par conséquent, le léger excès d'iodure a été décomposé.

Nous pourrions répéter sur de nombreuses expériences, les résultats précédents. Interprétons-les.

Dans un cas, nous nous arrêtons à l'oxyde Mo³O⁸ qui colore en bleu la solution, dans un autre cas au palier de réduction représenté par le cation du molybdène pentavalent qui donne une liqueur rouge. Nous admettons qu'en milieu suffisamment acide, l'acide iodhydrique réduit l'acide molybdique pour donner le cation du molybdène pentavalent. Ce dernier s'unit, pour des acidités faibles, à l'anion molybdique et donne un complexe bleu qui est l'oxyde Mo³O⁸ qu'on ne saurait considérer comme un oxyde salin normal des oxydes MoO³ et Mo²O⁵. Si l'acidité est suffisante, cet oxyde bleu de molybdène qui est relativement stable se décompose en anion molybdique et en cation du molybdène pentavalent.

La réduction alors se poursuit jusqu'à la transformation totale des anions molybdiques en cathions pentavalents. Si l'acidité est trop forte, l'iodure est lui-même partiellement détruit avec libération d'iode. Tout se passe comme si nous dépassions le palier de réduction représenté par l'oxyde Mo^2O^3 . Tout l'iodure étant décomposé, nous pouvons doser par une solution à 3 gr. 16 de permanganate de potassium, la liqueur restée dans le ballon. Il convient pour effectuer convenablement ce titrage, de diluer la liqueur, de lui ajouter 10 grs de sulfate de manganèse et 20 cm^3 d'acide sulfurique normal. Dans les expériences que nous allons rapporter, les solutions ont les titres indiqués ci-dessus.

Solution d'iodure	Solution molybdique	Solution d'acidité chlorhydrique 6N	Dosage permanganométrique	Dosage de l'iode	Iode susceptible d'être engendré
10 cm^3	10	20	20,1 cc.	20,9 cc.	20,83 cc.
11 cm^3	10	20	20,1 cc.	23,0 cc.	22.91 cc.

Dans ces deux expériences l'iodure est bien totalement détruit puisque nous retrouvons la quantité théorique d'iode. Le dosage permanganométrique donne un résultat très voisin du nombre théorique: 20 cm^3 . Nous devons conclure que nous n'avons pas dépassé le palier de réduction correspondant au cation pentavalent et que l'excès d'iode trouvé provient bien, comme nous l'avons suggéré, d'une dissociation de l'acide iodhydrique en présence d'acide chlorhydrique.

La réaction étudiée ne saurait servir de méthode de dosage car la quantité d'iode dégagé dépend trop de la concentration en acide chlorhydrique. Elle conduit à des résultats trop faibles pour des acidités insuffisantes par suite de la formation d'oxyde bleu de molybdène et à des résultats trop forts pour des acidités élevées. Les deux

équations schématiques que nous avons proposées, traduisent assez bien les faits.

Isolement de l'oxyde Mo^2O^5 :

Dans les expériences précédentes, si nous ajoutons à la liqueur restée dans le ballon, après le dégagement complet d'iode, une solution de potasse, d'ammoniaque ou de carbonates alcalins en quantité suffisante, nous provoquons la formation d'un précipité floconneux, d'un brun rougeâtre et qui se dépose lentement même à chaud, indépendamment de la coloration verte ou rouge de la liqueur primitive. L'expérience nous a montré qu'il était très oxydable à l'air et cela d'autant plus que la phase aqueuse était plus alcaline. Nous avons constaté qu'il était préférable de le former à partir du carbonate de potassium. Le gaz carbonique dégagé au cours de la réaction, le préserve de l'oxydation. Le corps obtenu dans ces conditions est l'oxyde hydraté $[\text{Mo}^2\text{O}^5, x \text{Aq}]$.



Cet oxyde n'a, à notre connaissance, jamais été isolé avec certitude. Nous avons voulu combler cette lacune.

Mélangons par exemple: 100 cm^3 de solution de paramolybdate de potassium à 1/35 mol. gr. par litre:

66 cm^3 de solution d'iodure de potassium à 1/4,8 mol. gr. par litre;

100 cm^3 d'acide chlorhydrique à (1,5) mol. gr. par litre. Si nous admettons la formation de l'oxyde Mo^3O^8 , nous n'avons besoin que de 64 cm^3 de solution iodhydrique.

Après une ébullition douce de près de trois heures, dès que l'iode ne distille plus, nous avons dans le ballon en pyrex une liqueur vert brun que nous protégeons aussitôt de l'oxydation de l'air par un courant de gaz carbonique. Au refroidissement un peu de chlorure de potassium se dépose. Nous décantons la liqueur dans un vase en pyrex

et nous précipitons l'oxyde de molybdène par une solution saturée de carbonate de potassium après avoir mis au-dessus de la phase aqueuse une couche importante de toluène pour la protéger contre l'oxygène de l'air. L'acide molybdique se transforme en molybdate de potassium soluble, l'acide chlorhydrique en chlorure de potassium soluble. L'oxyde hydraté se dépose lentement. La phase liquide est toujours légèrement colorée en rouge parce que l'hydrate du molybdène pentavalent se maintient un peu en solution à l'état colloïdal. Le précipité retient une grande quantité d'eau et de sels alcalins. On peut le laver en plongeant dans la liqueur un siphon dont l'extrémité est toujours maintenue au-dessous de la couche de toluène et qui aspire la solution. Celle-ci est remplacée après chaque siphonnage par de l'eau privée d'air par ébullition; mais ce procédé est long à cause de la nature colloïdale du produit. Nous avons alors imaginé un appareil constitué par une essoreuse de porcelaine E, dont les trous sont recou-

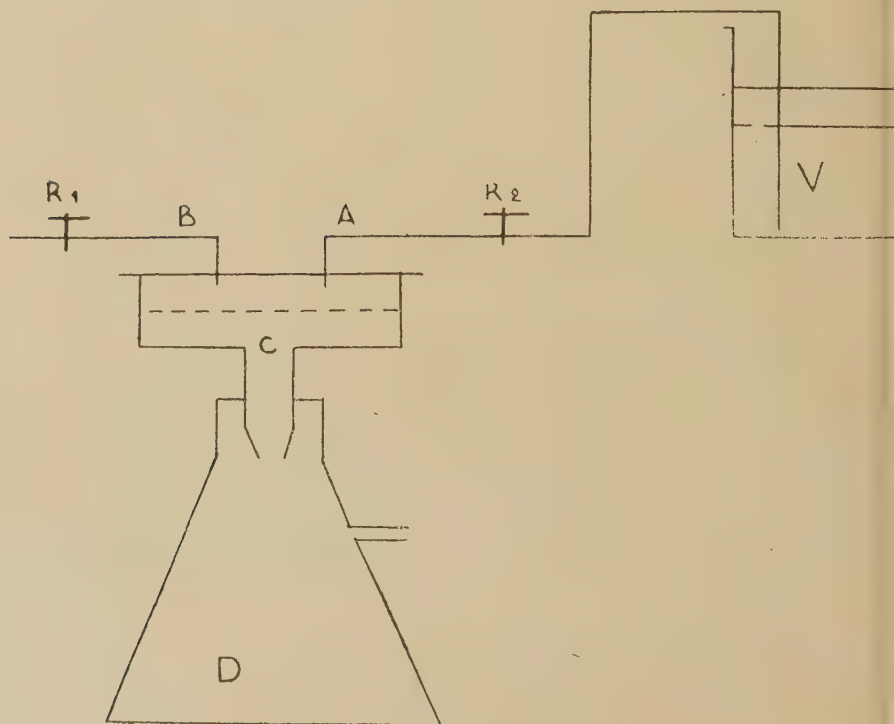


FIG. IV

verts de papier filtre (fig. 4). Elle est bouchée à sa partie supérieure par un bouchon de liège paraffiné percé de deux trous par où pénètrent un tube d'arrivée de gaz carbonique (B) et le siphon (A) qui permet de transvaser du vase en pyrex (V) le précipité et la liqueur dans l'essoreuse E. Cette dernière est reliée par l'intermédiaire d'un flacon tronconique à tubulure latérale à une trompe à vide. Une fois l'appareil saturé de gaz carbonique la trompe est mise en marche. Le précipité et la liqueur qui le surmonte sont aspirés.

Le précipité reste sur le papier filtre. Il est facilement lavé en mettant dans le vase V, de l'eau saturée de gaz carbonique, puis de l'eau bouillie. Avec ce montage, le produit est toujours isolé de l'oxygène de l'air qui tend à le transformer en acide molybdique.

Recueilli et dissous rapidement dans l'acide sulfurique normal en présence de gaz carbonique, il est dosé par une solution à 3 grs 16 de permanganate de potassium par litre qui le ramène à l'état d'acide molybdique. Ce titrage effectué, la liqueur est réduite par le zinc en milieu sulfurique. Nous obtenons des sels du molybdène trivalent que nous dosons par permanganimétrie. Si nous admettons l'existence de l'oxyde Mo^2O^5 , la théorie nous montre que dans ce dernier dosage nous devons utiliser trois fois plus de solution permanganique que dans le premier :



En effectuant ces titrages sur une portion du produit, nous avons obtenu dans le premier cas [10 cm³ 1], dans le second [30 cm³ 0] de solution à 3 grs 16 de permanganate de potassium par litre. Le rapport est donc 300 : 101 = 2,97 c'est-à-dire très voisin de 3. Par conséquent, nous n'avons pas un précipité de Mo^3O^8 mais bien d'oxyde du molybdène pentavalent Mo^2O^5 , x Aq.

Cet oxyde hydraté est facilement oxydable à l'air, surtout si l'atmosphère du laboratoire contient un peu d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, il bleuit rapidement. C'est un oxyde basique, presque insoluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et l'alcool. Chauffé à l'air, il perd de l'eau, blanchit et se transforme en l'anhydride molybdique. Très soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique il donne des solutions rouges très oxydables. L'acide nitrique le transforme rapidement en acide molybdique. L'eau oxygénée le dissout et donne alors une solution jaune contenant l'acide permolybdique.

Nous avons fait diverses expériences analogues à celle que nous venons de décrire; mais dans lesquelles varient les quantités d'acide et d'iodure.

Formons par exemple le mélange suivant :

100 cm³ de solution à 1/35 mol. gr. d'iodure de potassium par litre.

100 cm³ de solution à 1/4,8 mol. gr. d'iodure de potassium par litre.

200 cm³ de solution d'acide chlorhydrique à 1,5 mol. gr. par litre.

Après ébullition douce, précipitation au carbonate de potassium, lavage de l'oxyde suivant la technique indiquée, nous obtenons une pâte brune qui abandonnée dans un dessiccateur à acide sulfurique en présence de gaz carbonique perd très difficilement son eau.

Placée dans une nacelle de porcelaine que nous introduisons dans un tube de verre à combustion dans lequel circule un violent courant d'azote, elle abandonne dès 60° une partie de son eau. La température est progressivement augmentée jusqu'à 250°. Après un chauffage de 3 heures à cette température, elle ne perd pratiquement plus d'eau comme le prouvent les résultats ci-dessous et relatifs à des précipités différents mais obtenus par le même procédé.

Température	20°	3 heures de chauffe à 120°	3 heures de chauffe à 250°	3 heures de chauffe à 450°
Poids	0,7532	0,6321	0,6205	0,6209
«	0,5389	0,4969	0,4912	0,4907

Le corps anhydre qui reste est rouge sombre. Il est devenu beaucoup moins soluble dans les acides, à peu près insensible à l'oxydation par l'air; mais toujours facilement oxydable par l'acide nitrique.

Analyse du produit anhydre :

Pour analyser le produit anhydre précédent, il suffit d'en dissoudre un poids connu dans une solution d'acide sulfurique normale, à l'abri de l'air. Un dosage permanganométrique permet de caractériser l'oxyde obtenu. Supposons que ce soit l'oxyde Mo^2O^5 . A 1000 cm^3 de solution à 3 grs 16 de permanganate de potassium correspondent $5 \times 272 : 100$ grammes de cet oxyde. Donc à (x) cm^3 de solution correspondent $[5 \times 272 : 100] \times [x : 100]$ grs d'oxyde du molybdène pentavalent qu'on compare au poids initial. Sur la solution d'acide molybdique ainsi engendrée peut être effectuée après réduction par le zinc un dosage permanganométrique.

L'expérience nous a donné les nombres suivants :

Poids initial	0,7623	0,5485
Premier dosage permanganométrique	56,3 cm^3	40,1
Poids théorique	0,7656	0,5453
Différence	(—) 0,4 %	+ 0,6 %
Second dosage permanganométrique	168,5	120,5
Rapport d'oxydation	$\frac{1685}{563} = 2,99$	3,00

L'ensemble des résultats obtenus prouve que nous avons isolé l'oxyde Mo^2O^5 à l'état pur, que cet oxyde résiste au chauffage.

*Obtention du chlorure de molybdène pentavalent
à partir de l'oxyde Mo^2O^5*

La solution chlorhydrique de l'oxyde Mo^2O^5 portée à l'ébullition à l'abri de l'air, laisse distiller de l'eau et de l'acide chlorhydrique. De l'hydrate de molybdène pentavalent précipite par hydrolyse ce qui prouve qu'il est une base faible. En réalité, le produit obtenu est de l'hydrate qui a retenu de l'eau et du chlorure. Ce n'est pas un corps bien déterminé. On ne peut pas le priver d'eau totalement si l'on n'emploie pas le chauffage en atmosphère d'azote.

L'oxyde anhydre ou hydraté chauffé en présence de gaz chlorhydrique privé d'oxygène donne du pentachlorure de molybdène. Il est préférable de partir de l'oxyde anhydre pulvérisé et étendu dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de verre à combustion, rempli d'azote. On sature à froid tout l'appareil de gaz chlorhydrique exempt d'oxygène. La température du chauffage est alors portée à 110° . Le violent courant gazeux chasse au fur et à mesure l'eau formée. S'il y a des traces d'oxygène dans l'appareil, le produit bleuit ou verdit. Quand il ne distille plus d'eau, la température est lentement élevée jusqu'à 200° . Les parties froides de l'appareil situées après le tube à combustion sont chargées d'eau condensée. Pour éviter cet inconvénient nous plaçons entre le tube à combustion T et l'éprouvette E (fig. 3, page 101) un robinet à 3 voies qui ne permet pas à l'eau d'arriver dans celle-ci. Avec un bec bunsen, nous chauffons le tube de verre de façon à évaporer l'eau non entraînée par le courant gazeux, puis grâce au robinet A, nous injectons de l'azote de façon à chasser tout le gaz chlorhydrique. Ceci fait, nous mettons l'éprouvette E en communication avec le tube à combustion et nous élevons la température jusqu'à 300° .

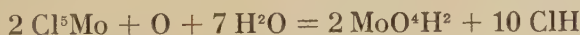
Le pentachlorure de molybdène formé dans la réaction



distille et se condense à l'état pur dans l'éprouvette E.

La température même de l'ébullition montre que nous avons obtenu le pentachlorure; mais on peut craindre qu'il ne soit souillé d'impuretés diverses: traces d'eau, oxychlorures de molybdène.

Nous avons en conséquence effectué les dosages du chlore et du molybdène. Le dosage du molybdène est basé sur la méthode permanganimétrique. Pour le titrage du chlore nous opérons de la façon suivante: la solution de pentachlorure de molybdène obtenue en dissolvant un poids connu de produit sec dans l'eau est oxydée à chaud par de l'acide nitrique ajouté goutte à goutte jusqu'à disparition totale de la coloration rouge. Nous versons alors une quantité suffisante d'une solution à 1/10 de molécule gramme de nitrate d'argent par litre. Il précipite simultanément du chlorure et du molybdate d'argent. Ce dernier seul rentre en solution par addition d'acide nitrique. Il faut opérer à 50° environ et de telle sorte que la phase liquide ait une acidité nitrique au moins décinormale. La dissolution du molybdate d'argent est due à la formation de complexes avec l'acide nitrique comme nous l'avons dit lors du dosage du molybdène par précipitation sous forme de molybdate d'argent. Le précipité de chlorure d'argent insoluble dans la liqueur nitrique est lavé à l'eau légèrement nitrique, séché à 250° et pesé. La théorie basée sur les équations



montre qu'à [5×143 grs 5] de chlorure d'argent correspondent [273 grs 5] de pentachlorure de molybdène.

Partons par exemple de [0 gr. 3011] de produit. Il donne

0 gr. 7908 de chlorure d'argent qui correspondent à $[273,5] : [5 \times 143,5] \times 0,7908 = 0$ gr. 3015 de pentachlorure de molybdène. La différence avec le poids expérimental est de 0,13 %.

Dans le tableau suivant nous donnons les résultats en % que nous comparons aux % théoriques des deux éléments chlore et molybdène calculés en adoptant la formule MoCl^5

% chlore = 64,90

% molybdène = 35,10

Poids initial de produit		0,7109	0,6437	0,7041	0,6523
Dosage du chlore	% de chlore	64,99	64,81		
Dosage du molybdène	% de molybdène			35,21	35,23
Différence . . .		+ 0,09 %	— 0,09 %	— 0,11 %	— 0,13 %

La précision atteinte permet de conclure que nous avons obtenu le pentachlorure de molybdène pur et que la méthode de dosage est sûre.

Au cours de ce chapitre, nous avons montré comment il était possible d'isoler l'oxyde du molybdène pentavalent Mo^2O^5 et la chlorure correspondant MoCl^5 . Le cation du molybdène pentavalent est rouge. Il dérive d'une base faible $\text{Mo}(\text{OH})^5$, ce qui explique l'hydrolyse du chlorure. Notons quelques propriétés de ces deux corps, autres que celles déjà indiquées.

L'hydrogène les réduit et donne le bioxyde de molybdène ou le molybdène dans le cas de l'oxyde.



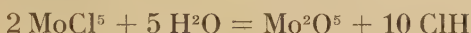
ou le trichlorure de molybdène dans le cas du pentachlorure (88).



L'oxyde Mo^2O^5 chauffé à l'air blanchit et se transforme

intégralement en anhydride molybdique. L'oxydation du pentachlorure paraît plus complexe. S'il n'y a pas de traces d'eau, il se fait des oxychlorures volatils jaunes ou verts. En présence d'eau, il se dégage de l'acide chlorhydrique. La masse bleuit ou verdit, puis il reste finalement de l'anhydride molybdique. Des oxychlorures de molybdène ont été éliminés.

Si nous injectons à 200°, de la vapeur d'eau exempte d'oxygène, sur le pentachlorure, une partie du corps est entraînée, l'acide chlorhydrique se dégage et nous obtenons de l'oxyde Mo^2O^5 , toujours un peu souillé d'anhydride molybdique parce qu'il n'a pas été possible d'enlever les dernières traces d'air :



Nous verrons ultérieurement que le pentachlorure de molybdène en solution donne, dès qu'on ajoute une quantité suffisante d'un molybdate alcalin, une liqueur bleue qui peut servir à préparer un « oxyde bleu de molybdène ».

Certains auteurs (80) ont obtenu en mélangeant des solutions d'acide molybdique et de tétrachlorure de molybdène, un composé bleu de formule $\text{Mo}^2\text{O}^5, 3 \text{H}^2\text{O}$. Nous pensons qu'il ne faut pas le considérer comme l'hydrate du molybdène pentavalent; mais comme un complexe dérivé de l'anion molybdique et du cation du molybdène tétravalent.

L'oxyde rouge Mo^2O^5 que nous avons isolé ne lui est pas comparable. Ce n'est pas non plus, un oxyde salin du bioxyde de molybdène, base faible, et de l'anhydride de l'acide faible MoO^4H^2 .

Traité à 200° environ en atmosphère d'azote par l'acide chlorhydrique, il donne le pentachlorure de molybdène et

(80) RAMMELSBERG. — An. Phy. Chem. Pogg. t. 127, p. 281, année 1866.

non un mélange de tétrachlorure de molybdène et de chlorhydrate molybdique comme il ferait certainement s'il était le dérivé salin que nous avons supposé. De même, chauffé à 250° en atmosphère d'azote, avec de la potasse solide, il donne une masse qui n'est pas entièrement soluble dans l'eau. La phase aqueuse basique ne contient que des traces négligeables de molybdène que nous pouvons attribuer à la faible solubilité de l'oxyde Mo^2O^5 .

Dans cette expérience, nous aurions dû obtenir du bioxyde de molybdène insoluble et du molybdate de potassium soluble. Dans les mêmes conditions expérimentales, tous les oxydes bleus du molybdène que nous avons isolés et qui sont pour la plupart des mélanges de complexes molybdiques, donnent toujours du molybdate de potassium et des oxydes de molybdène insolubles.

Le bioxyde de molybdène chauffé à 300° avec de l'anhydride molybdique dans une atmosphère d'azote, donne une masse solide rouge noir, d'où nous enlevons par dissolution dans l'eau alcalinisée par de la potasse tout l'anhydride molybdique. Il reste une phase insoluble de bioxyde de molybdène.

CHAPITRE VI

LE CATHION DU MOLYBDENE TETRAVALENT

Le bioxyde de molybdène

Après l'anhydride molybdique, le bioxyde de molybdène MoO_2 est l'oxyde de molybdène le mieux connu parce qu'il est stable et facile à préparer.

Chauffé à 400° , en présence d'hydrogène, l'acide molybdique ou l'anhydride molybdique donne du bioxyde de molybdène (81). Le zinc dans les mêmes conditions se comporte pareillement (82). Le paramolybdate d'ammonium $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)^6$, $4\text{H}_2\text{O}$, calciné en creuset fermé donne aussi du bioxyde cristallisé (83, 84).

Bien que cet oxyde soit connu, nous avons voulu l'obtenir à notre tour, à l'état pur par diverses méthodes.

Réduction par l'hydrogène de l'anhydride molybdique

Pesons un poids connu d'anhydride molybdique pur que nous mettons dans une nacelle de porcelaine. Plaçons là dans un tube de verre à combustion (fig. 3, page 101) où

(81) LIECHTI et KEMPE. — An. Chem. Pharm. Lieb. t. 169, p. 344, année 1873.

(82) ULLICK. — An. Chem. Pharm. Lieb. t. 144, p. 227, ann. 1867.

(83) SVANBERG et STRUVE. — J. prakt. Chem. t. 14, p. 301, ann. 1838.

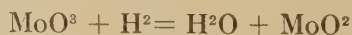
(84) GUICHARD. — An. Ch. Ph. t. 23, p. 504, année 1901.

passer un courant lent d'hydrogène. Cet hydrogène est produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc. Nous le faisons passer sur de la potasse qui absorbe les traces d'acide et d'eau, puis sur de l'amianté platiné légèrement chauffé qui transforme sans produire d'explosion ou de flamme, le peu d'oxygène entraîné, en eau que nous retenant par des barbotages dans l'acide sulfurique concentré. Avec ces précautions, l'hydrogène utilisé est rigoureusement privé d'eau et d'oxygène. Une fois l'appareil saturé d'hydrogène, nous chauffons le tube à combustion pendant un temps donné à une température connue et mesurée à la pince électrique.

Dans une expérience, nous sommes partis de 0,8321 gr. d'anhydride molybdique pur. Jusqu'à 200° nous n'observons pratiquement pas de réduction et la masse reste blanche. Au contraire, dès 300°, le produit se colore et devient d'un noir violacé. Cette température est maintenue trois heures. Le courant d'hydrogène est assez rapide. Nous pesons le corps. Nous trouvons 0,7401 gr. Si nous admettons la formation de bioxyde de molybdène, nous devons arriver à $0,8321 \times 128 : 144 = 0,7396$ gr., c'est-à-dire à 0,07 % près le poids expérimental.

Si maintenant nous portons ce produit à 400° pendant 3 heures, nous obtenons 0,7394 gr.

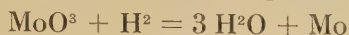
Après 3 heures de chauffe à 500°, nous avons un poids de 0,7391 gr. A la sortie du tube à combustion, nous avons placé un tube en U, plein de ponce sulfurique qui absorbe l'eau formée. Par pesée nous trouvons qu'il a absorbé 0,1046 gr. alors que la théorie basée sur la relation :



exige $18 : 144 \times (0,8321) = 0,1040$ gr. soit une différence de 0,6 %.

Si nous élevons la température de réduction au-dessus

de 500°, le poids du produit diminue à nouveau. Après un chauffage de 3 heures à 600°, il pèse 0,5593 gr. La même opération effectuée à 700°, donne 0,5530 gr. Si nous admettons la réduction totale d'après l'équation



nous devons obtenir $0,8321 \text{ gr.} \times 96 : 144 = 0,5547 \text{ gr.}$ c'est-à-dire à 0,4 % environ le résultat expérimental.

Nous voyons donc qu'entre 300° et 500°, nous obtenons un important palier de réduction correspondant au bioxyde de molybdène. Au-dessus de ce palier et sans qu'il nous soit possible d'isoler les oxydes intermédiaires tels que Mo^2O^3 et MoO , nous réduisons le bioxyde de molybdène en molybdène. Si les paliers correspondant à ces oxydes existent, ils sont si courts que nous pouvons dire que nous passons pratiquement du bioxyde de molybdène au métal. Dans l'intervalle des températures comprises entre 300° et 500°, les pesées du produit et de l'eau formée concordent à prouver la formation du bioxyde dans un grand état de pureté.

Si nous ne voulons pas effectuer les pesées indiquées, il n'est pas nécessaire de partir de l'anhydride molybdique. Les acides molybdiques et l'acide permolybdique plus ou moins hydratés donneront les mêmes résultats. Nous avons constaté aussi que les sels des anions molybdiques sont réduits par l'hydrogène entre 400 et 500°. Ils donnent le bioxyde de molybdène. Par exemple, si nous chauffons à 450°, du molybdate mercurieux ou du molybdate mercurique, en présence d'hydrogène et pendant 3 heures, il se dégage du mercure et il reste un produit qui en est totalement exempt



Dans cette expérience, nous ne pesons pas le molybdate mercurieux utilisé. Ce corps est obtenu par précipitation par

le nitrate mercurieux du molybdate de potassium en solution faiblement nitrique. Nous savons que la composition du précipité n'est pas très bien connue. Nous pèserons au contraire une partie du produit provenant de la réduction, que nous oxyderons ensuite par un chauffage de 3 heures à 450°, dans un courant d'oxygène ou d'air, ce qui la transformera en anhydride molybdique. Partons par exemple de 0,8321 gr. de produit réduit. Oxydé, il doit donner $0,8321 : 128 \times 144 = 0,9361$ gr. d'anhydride molybdique alors que l'expérience nous fournit 0,9340 gr. ce qui fait une différence de moins de 0,3 %.

Dans le cas où nous partons du molybdate de potassium, après la réduction par l'hydrogène à 450°, nous pulvérisons le produit obtenu et nous le mettons à digérer dans une solution tiède d'acide chlorhydrique à 1/2 mol. gr. par litre. La potasse se transforme en chlorure de potassium soluble. Le bioxyde de molybdène est dans ces conditions inaltéré par l'oxygène de l'air et l'acide chlorhydrique. La partie solide, une fois lavée à l'eau pure et séchée à 300° en présence d'azote, est pesée puis oxydée à 450° par l'oxygène de l'air. Dans une expérience, le poids de produit était de [0,7110 gr.] ce qui correspond à $0,7110 \times 144 : 128 = 0,7998$ gr. d'anhydride molybdique, alors que nous avons trouvé [0,8022 gr.] ce qui fait une différence d'environ 0,3 %.

Réduction par le gaz ammoniac

Si dans les expériences précédentes, nous remplaçons l'hydrogène par le gaz ammoniac, nous arrivons à des résultats identiques. Le gaz ammoniac est obtenu en faisant réagir le chlorure d'ammonium sur la chaux vive :



Le gaz est séché sur de la potasse solide après avoir passé

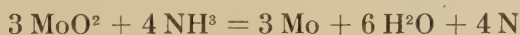
sur de l'amiante platiné chauffé légèrement. Les traces d'oxygène donnent des oxydes d'azote retenus par la base sous forme d'azotite et d'azotate alcalin.

Les résultats sont donnés par le tableau ci-dessous :

Poids initial d'anhydride molybdique	0,2880 grs	0,4320 grs
Poids après 3 heures de chauffage à 300°	0,2565 grs	0,3848 grs
Après 3 heures de chauffage à 500°	0,2551 grs	0,3838 grs
Après 3 heures de chauffage à 700°	0,1928 grs	0,2891 grs
Poids théorique de bioxyde de molybdène	0,2560 grs	0,3840 grs
Poids théorique de métal	0,1920 grs	0,2880 grs

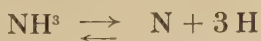
Entre 300 et 500°, nous obtenons un palier de réduction correspondant au bioxyde de molybdène.

La précision des mesures est d'environ 0,4 %. A 700°, nous engendrons le molybdène. Les équations de réaction sont donc :



Les produits obtenus par cette méthode ne contiennent pratiquement *pas d'azote combiné*.

Une fois le molybdène engendré, aux environs de 700°, le gaz ammoniac est partiellement décomposé par le métal en hydrogène et azote. En effet, nous avons observé que tout le gaz dégagé du tube à combustion n'était pas absorbable par les solutions concentrées d'acide sulfurique.



Réduction par l'anhydride sulfureux

L'anhydride sulfureux agit à peu près comme l'hydrogène et le gaz ammoniac. Il est produit par réaction de

l'acide sulfurique sur le cuivre et séché de la ponce sulfurique.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

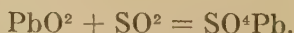
Poids initial d'anhydride molybdique	Après 3 heures de chauffage à 400°	Après 3 heures de chauffage à 500°	Après 3 heures de chauffage à 700°
0,8377 0,7031	0,7477 0,6269	0,7473 0,6265	0,7470 0,6259
Poids théorique de bioxyde de molybdène		Différence	
0,7447 0,6250		+ 0,4 % + 0,3 %	

Comme dans le cas de l'hydrogène, nous obtenons le bioxyde de molybdène; mais ici, il n'est pas possible de produire vers 700° du molybdène pur. Les produits engendrés sont exempts de soufre. Pour faire cette observation, il suffit de dissoudre le corps dans de l'acide nitrique étendu qui transformerait le soufre combiné en acide sulfurique. Cette oxydation achevée, nous traitons la solution par du nitrate de baryum. Puisque nous opérons en milieu acide, seul le sulfate de baryum précipite. Nous n'avons jamais observé la formation du précipité.

L'équation de réduction est donc :



Il est curieux que l'anhydride sulfureux ou l'anhydride sulfurique ne se fixe pas sur le bioxyde de molybdène. On s'attendrait à une réaction analogue à celle qu'on applique à l'obtention du sulfate de plomb à partir du bioxyde de plomb :



Réduction par l'oxyde de carbone

L'oxyde de carbone utilisé provient de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique. Cette réaction peut être représentée par l'équation :



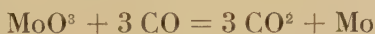
La présence du gaz carbonique n'est pas gênante. Le mélange gazeux est envoyé sur l'amiante platiné légèrement chauffé. Les traces d'oxygène, dans ces conditions se combinent à l'oxyde de carbone pour donner de l'anhydride carbonique. Le mélange gazeux ainsi privé d'oxygène est deséché sur de la ponce sulfurique. Les résultats sont :

Poids initial d'anhydride molybdique	Après un chauffage de 3 heures à 450°	Poids théorique de bioxyde de molybdène	Différence
0,8011	0,7153	0,7121	+ 0,4 %
0,6806	0,6083	0,6050	+ 0,5 %

Ceci montre que l'équation de réduction est :



différente de celle relative aux hautes températures :



d'ailleurs compliquée par la formation d'un peu de carbure de molybdène. De plus, le produit obtenu ne contient pratiquement pas de carbone.

Obtention du bioxyde de molybdène à partir des sels d'ammonium

Puisque l'anhydride molybdique est réductible à chaud par l'ammoniac et l'oxyde de carbone, il est naturel de penser que des corps tels que l'acide oxalique, l'oxalate d'ammonium et divers sels d'ammonium pourront donner à leur tour du bioxyde de molybdène. On sait en particu-

lier que le paramolybdate d'ammonium chauffé en creuset fermé donne cet oxyde (83,84). Cette réduction doit, à notre avis, être précédée d'une dissociation du produit en anhydride molybdique et ammoniac. Ce dernier au fur et à mesure qu'il est libéré réduit l'anhydride molybdique pourvu que la température soit suffisamment élevée.

Mélangons intimement des poids égaux d'anhydride molybdique et d'acide oxalique préalablement pulvérisés. Au fond d'un creuset de porcelaine, mettons une couche d'acide oxalique finement broyé, puis le mélange précédent que nous recouvrons d'une nouvelle épaisseur d'acide oxalique de façon à remplir le creuset. Fermons ce dernier avec un couvercle de porcelaine et chauffons à 450° environ, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz carbonique. Le produit noir recueilli est lavé abondamment à l'eau légèrement alcaline, puis à l'eau légèrement chlorhydrique, enfin à l'eau pure. Il est alors séché à 250° en atmosphère d'azote. Après avoir été pesé, il est transformé par chauffage à l'air à 400° , en anhydride molybdique et pesé à nouveau.

Poids initial	Poids d'anhydride molybdique	Poids théorique de bioxyde de molybdène	Différence
0,3848	0,4320	$0,4320 \times \frac{128}{144} = 0,3840$	0,2 %
0,4027	0,4516	0,4015	0,3 %

Les résultats donnés montrent que nous obtenons du bioxyde de molybdène à l'état pur. Comme dans chacune des deux expériences nous avons utilisé 0,4800 gr. d'anhydride molybdique, le rendement est $[43 + 45] : 96 \times 100 = 91 \%$.

Dans d'autres expériences nous avons remplacé l'anhy-

dride molybdique, par les acides molybdiques et l'acide permolybdique et l'acide exalique par l'oxalate d'ammonium. Nous obtenons toujours le bioxyde de molybdène pur. Il en est de même si nous utilisons le chlorure, le sulfate, le sulfite ou le carbonate d'ammonium. Dans ces expériences, il est nécessaire de bien laver le produit avec une solution alcaline tiède et puis avec de l'eau légèrement chlorhydrique. Le fait remarquable est qu'il se fixe très peu de chlore ou de soufre sur le produit, autrement dit, il ne se forme presque pas de tétrachlorure ou de sulfate de molybdène. Ces corps solubles sont d'ailleurs éliminés au lavage.

Comme les produits molybdiques les plus courants sont les paramolybdates alcalins, nous avons voulu obtenir le bioxyde de molybdène à partir de ces derniers. Pour le paramolybdate d'ammonium, le problème est résolu par le corps lui-même, puisqu'il possède assez d'ammoniac pour la réduction complète. Cependant pour éviter une oxydation par l'air, à la surface du creuset, nous conseillons de protéger le produit pulvérisé par une couche d'oxalate d'ammonium et même de le mélanger intimement à ce réactif. Le bioxyde engendré est purifié suivant la technique déjà proposée.

Pour le paramolybdate de potassium ou de sodium, il suffit de le mélanger à du carbonate ou à de l'oxalate d'ammonium en grand excès et de recouvrir cette poudre d'oxalate d'ammonium. La purification du bioxyde est légèrement plus longue que dans les autres cas. Il faut pulvériser avec soin le produit, le laver à l'eau plusieurs fois, puis avec une solution tiède d'acide chlorhydrique à 1 mol. gr. par litre et cela plusieurs fois. Les lavages suivants sont faits avec de l'eau tiède. Ces opérations effectuées, le corps séché est pur comme le prouvent les analyses ci-dessous et basées sur la méthode d'oxydation déjà donnée.

Poids initial	Poids d'anhydride molybdique	Poids théorique de bioxyde de molybdène	Différence
0,5027	5,5638	$\frac{128}{144} \times 5,5638 = 0,5012$	+ 0,3 %
0,4191	0,4694	0,4173	+ 0,5 %

Ces réactions avec les sels d'ammonium sont dues à la dissociation par la chaleur de ces corps qui libèrent du gaz ammoniac réducteur.

Enfin, il est évident que l'oxyde Mo^2O^5 , en présence à 400° d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou d'ammoniac, ou mélangé à cette température avec un sel d'ammonium, donne aussi du bioxyde de molybdène.

L'ensemble des réactions que nous venons d'indiquer montre que cet oxyde correspond à un palier de réduction de l'anhydride molybdique très bien défini et qu'il est très stable.

Propriétés du bioxyde de molybdène

Le bioxyde de molybdène obtenu par les méthodes que nous venons de décrire est un produit sombre, violacé, à reflets de cuivre, pratiquement inaltérable à l'air à la température ordinaire, insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique bouillant et dans les solutions concentrées de potasse ou de soude. C'est justement à cause de cette résistance envers ces acides et ces solutions basiques que nous pouvons laver à l'air, le bioxyde de molybdène obtenu par action des sels d'ammonium. En particulier, il est très différent du bioxyde de manganèse qui, on le sait, donne du chlore dès qu'on le met en présence de l'acide chlorhydrique. Il est assez peu sensible à l'action du chlore à froid; mais, à chaud, il donne divers oxychlorures de molybdène volatils. L'acide azotique, même

en solution diluée, le transforme totalement en acide molybdique. Chauffé en présence d'air ou d'oxygène, il donne dès 200°, l'anhydride molybdique. Cette réaction est plus rapide en présence de chlorate de potassium ou de potasse. Dans ce dernier cas, on obtient le molybdate ou le paramolybdate de potassium, suivant les poids de réactifs mis en jeu. Les solutions tièdes d'eau oxygénée le transforment lentement en acide permolybdique. Chauffé à 400°, en présence d'acide chlorhydrique, il ne donne pas de tétrachlorure. Si l'atmosphère qui l'entoure contient en plus de l'oxygène, il engendre divers oxychlorures volatils.

Chlorure du molybdène tétravalent

L'inactivité du bioxyde de molybdène envers l'acide chlorhydrique, nous oblige à obtenir le tétrachlorure par une autre voie.

La méthode la meilleure est celle de Liechti et Kempe (85). Elle est basée sur la décomposition dès 400°, du trichlorure de molybdène en bichlorure non volatil et qui reste dans la nacelle et en tétrachlorure qui distille.



Nous indiquerons plus loin comment nous obtenons le trichlorure de molybdène. Nous dissociions ce dernier dans un tube à combustion en verre, dans un courant d'azote sec et bien privé d'oxygène car tous les chlorures de molybdène sont très facilement oxydables, à la température de 400° C. Le bichlorure de molybdène non volatil reste dans la nacelle. Le tétrachlorure distille et se condense dans l'éprouvette refroidie (E) (voir fig. 3, page 101). Ce corps se présente sous la forme d'une masse rouge sombre, à reflets brillants, très altérable à l'air qui la bleuit, très soluble

(85) LIECHTI et KEMPE. — An. Chem. Pharm. Lieb. t. 139, p. 351, année 1873.

dans l'eau qu'elle colore en rouge, un peu volatile à la température ordinaire, oxydée très rapidement par l'acide nitrique et l'eau oxygénée.

Pour doser le tétrachlorure de molybdène, il suffit de le dissoudre dans l'eau en présence de gaz carbonique. Nous ajoutons à la liqueur rouge obtenue, un volume égal de solution sulfurique déminérale. Nous titrons ensuite avec une solution de permanganate de potassium à 3,16 grs par litre. La fin de l'oxydation permanganique est facile à saisir car la liqueur se décolore complètement puis pour une seule goutte de réactif en excès prend une teinte d'un rose franc. Cette solution est alors réduite par le zinc en milieu sulfurique de façon à obtenir les cathions du molybdène trivalent. Elle est dosée par la même solution permanganique. Les deux équations d'oxydation sont :



Par conséquent, si nous avons du tétrachlorure de molybdène, le rapport des volumes de solution permanganique utilisés dans les deux titrages est 3/2.

Nous pouvons aussi doser le chlore. Dans ce cas, il convient de préparer une solution de tétrachlorure de molybdène. Nous prélevons 10 cm³ de cette solution, que nous dosons permanganimétriquement. Nous pouvons aussi sur 10 cm³ de la solution de tétrachlorure après réduction par le zinc, effectuer un second titrage par le permanganate de potassium. Pour le dosage direct du chlore, nous prélevons 10 cm³ de solution de tétrachlorure que nous étendons avec de l'eau jusqu'à 50 cm³ environ. Nous versons quelques gouttes d'acide nitrique jusqu'à ce que la décoloration de la liqueur soit obtenue. Nous tiédissons pour faciliter l'oxydation. Nous versons alors une solution de nitrate d'argent à 1/10 de mol. gr. par litre. Les anions molybdique et chlorhydrique précipitent sous forme d'un molybdate d'argent et de

chlorure d'argent. Nous ajoutons 50 cm³ d'acide nitrique quatre fois normal environ. Le molybdate d'argent rentre en solution pour donner un complexe avec l'acide nitrique. Nous filtrons sur un litre sans cendres le précipité de chlorure d'argent insoluble dans la solution nitrique. Nous le lavons abondamment avec une liqueur nitrique décinormale puis à l'eau pure. Le précipité est alors séché et pesé.

Si P est le poids de chlorure d'argent, il est facile d'établir que le poids de molybdène par litre de solution est donné par la formule:

$$[P \times 96] : [4 \times 143,5] \times [1000 : 10]$$

Les résultats obtenus sur 3 solutions différentes sont donnés ci-dessous:

Poids de molybdène par litre	Solution 1	Solution 2	Solution 3
D'après le dosage permanganométrique direct	21,04 grs	44,05 grs	44,32 grs
D'après le dosage permanganométrique après réduction par le zinc	21,11 grs	44,17 grs	44,45 grs
D'après le dosage du chlore . .	21,23 grs	44,26 grs	44,69 grs

La concordance entre les poids de molybdène par litre d'après les deux dosages volumétriques est réalisée à 0,3 %. Elle est un peu moins bonne avec le dosage du chlore. Nous arrivons à une différence de près de 1 %. Ceci tient à ce que la méthode pondérale utilisée est moins précise que la méthode volumétrique.

Nous avons isolé le tétrachlorure de molybdène à l'état pur.

Hydrate du molybdène tétravalent

Une solution de tétrachlorure de molybdène traitée par de la potasse, de la soude, de l'ammoniaque ou des carbonates alcalins laisse précipiter un corps rouge floconneux qui rappelle l'hydrate ferrique et dont la nature colloïdale

est évidente. Il est un peu soluble dans l'eau qu'il colore en brun. Il retient très faiblement de l'eau et des sels. Cet hydrate du molybdène tétravalent se déshydrate facilement par chauffage en présence de gaz carbonique ou d'azote et donne du bioxyde de molybdène insoluble. Il se dissout dans les solutions d'acide chlorhydrique ou sulfurique. L'acide azotique le transforme en acide molybdique et l'eau oxygénée en acide permolybdique.

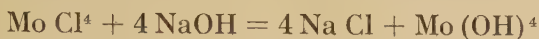
A l'air, il s'oxyde rapidement même à froid. Il donne dans ce cas des produits bleus. A chaud, il tend vers l'anhydride molybdique. En présence de potasse, on obtient du molybdate ou du paramolybdate de potassium, suivant les concentrations des réactifs. C'est sur l'oxydation par l'air que nous nous sommes basés pour analyser le produit obtenu par dessiccation de l'hydrate du molybdène tétravalent.

Ce dernier corps n'a pas de composition fixe. Il est difficile à froid de le dessécher ou d'obtenir un hydrate déterminé. Chauffé en présence d'azote, il abandonne totalement à 250°, son eau. Nous obtenons le bioxyde de molybdène comme le prouvent les dosages ci-dessous, effectués sur deux échantillons anhydres provenant de deux produits hydratés différents.

Poids initial de produit sec	Poids d'anhydride molybdique	Poids théorique d'anhydride molybdique	Différence
0,5120	0,5807	0,5760	+ 0,8 %
0,5120	0,5712	0,5760	— 0,8 %

Du tableau précédent, il résulte que quelque soit le corps hydraté dont nous partions, nous arrivons au bioxyde de molybdène pur. Nous pouvons admettre pour l'hydrate du

molybdène, la formule $\text{Mo}(\text{OH})^4$, conformément à la réaction :



Il semble cependant qu'elle est plutôt de la forme : $\text{Mo}(\text{OH})^4, \text{Aq.}$

La méthode que nous avons indiquée pour engendrer cet hydrate n'est pas la seule connue. Le cuivre en présence d'acide chlorhydrique réduit l'acide molybdique et donne le tétrachlorure de molybdène (86), d'où l'hydrate est extrait par l'ammoniaque. L'acide hydrosulfureux ou plutôt l'hydrosulfite de sodium en milieu acide, agit de même (87) :



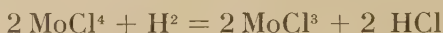
L'hydrate du molybdène tétravalent est soluble dans l'acide chlorhydrique. Cette solution évaporée loin de l'action oxydante de l'air, donne une masse d'un brun noir qui contient à la fois de l'hydrate $\text{Mo}(\text{OH})^4$ et du tétrachlorure MoCl^4 . Il y a hydrolyse.

Le cation du molybdène tétravalent donne donc une base faible. Dans le cas où la solution est soumise à l'ébullition jusqu'à sec, la quantité de tétrachlorure est très faible dans la masse obtenue. Si nous mettons l'hydrate dans une nacelle de porcelaine que nous plaçons dans un tube à combustion (voir fig. 3, p. 101) rempli de gaz carbonique ou d'azote, et que nous fassions arriver lentement du gaz chlorhydrique, tout en élevant peu à peu la température jusqu'à 110° , de l'eau est éliminée du produit. Quand il ne paraît plus s'en dégager, nous augmentons la température jusqu'à 200° . Un violent courant de gaz chlorhydrique passe dans le tube. Après trois heures de chauffage, l'appareil est refroidi. Ceci fait, le gaz chlorhydrique est chassé par de l'azote. Le corps obtenu est rouge et très soluble dans l'eau. Cette solution rouge contient le cation du molybdène tétravalent.

En effet, pratiquant les deux oxydations permanganimétriques déjà indiquées sur un même volume de solution, nous avons obtenu les rapports d'oxydation $15,6 : 10,3 = 1,51$, $26,0 : 17,2 = 1,51$ très voisins du rapport théorique (1,5).

Action de l'hydrogène sur le tétrachlorure de molybdène

Nous avons constaté que chauffé entre 150 et 250° , en présence d'hydrogène, le tétrachlorure se transformait intégralement en trichlorure de molybdène rouge sombre.



L'appareil utilisé est représenté par la figure 3 (p. 101). Le dégagement d'hydrogène est violent pour chasser au fur et à mesure de sa formation, l'acide chlorhydrique. Si la température atteint 400° , le tétrachlorure distille. En heurtant les parties chaudes de l'appareil, il est réduit par l'hydrogène. Le trichlorure formé est décomposé aussitôt en bichlorure et tétrachlorure, de sorte qu'il reste seulement dans le tube à combustion un peu de bichlorure de molybdène non volatil.

Le dosage du trichlorure de molybdène engendré est fait de la même façon que le dosage du tétrachlorure.

Dans les résultats que nous donnons, les titrages se rapportent à 10 cm^3 d'une solution de trichlorure et sont exprimés en grs de molybdène par litre de solution.

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Dosage permanganimétrique direct	10,3 grs	26,5 grs	39,8 grs
Dosage permanganimétrique après réduction par le zinc ..	10,6 grs	26,8 grs	40,2 grs
Différence	3 %	1 %	1 %

Malgré que la différence entre les 2 dosages soit légèrement plus élevée que d'ordinaire, nous pouvons affirmer

que nous avons obtenu du trichlorure de molybdène pratiquement pur.

Action du chlore sur le tétrachlorure de molybdène

Si nous faisons passer à 200° du chlore sur le tétrachlorure de molybdène, ce dernier se transforme en pentachlorure :



Après un chauffage de 3 heures, si nous élevons la température jusqu'à 300°, ce dernier corps distille. En utilisant l'appareil représenté par la fig. 3 (page 101), il vient se condenser en une masse rouge noir, dans l'éprouvette (E). Nous l'avons caractérisé par ses températures de fusion et d'ébullition: 194,5° et 269°.

Conclusions

En résumé, le cation du molybdène tétravalent $\left(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \\ 4+ \end{smallmatrix} \right)$ ressemble assez au cation pentavalent $\left(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \\ 5+ \end{smallmatrix} \right)$. Comme lui, il est rouge et faiblement électropositif. Comme lui, il donne sous l'action des bases fortes, un hydrate colloïdal qui par perte totale de son eau, engendre un oxyde stable.



CHAPITRE VII

LE CATHION DU MOLYBDENE TRIVALENT

Au cours de notre étude, nous avons déjà plusieurs fois signalé l'existence en solution du cation trivalent du molybdène et du trichlorure. Nous avons eu l'ion par réduction au moyen du zinc ou de l'aluminium de solutions acides contenant du molybdène. Nous avons à ce moment là, précisé les conditions nécessaires à réaliser dans ce but. Le trichlorure MoCl_3 a été obtenu par l'action de l'hydrogène sur le pentachlorure de molybdène (88). Nous l'avons isolé en réduisant par l'hydrogène, le tétrachlorure de molybdène.

Il existe d'autres méthodes d'obtention en solution de ce cation. Il suffit par exemple de réduire des solutions acides contenant du molybdène par les amalgames de zinc, de sodium ou de plomb (89). On ne l'obtient pas par réduction en solution acide au moyen de l'acide iodhydrique comme le pensent Gooch et Pulmann (90). Ce cation est

(86) A. CARNOT. — *Traité de Chimie Analytique*, édit. 1900, tome 2, p. 747.

(87) ZAFFUTO. — *Chimica it.* t. 7, p. 228, année 1931.

(88) BLOMSTRAND. — *J. prakt. Chem.* t. 77, p. 96, année 1859.

(89) SOMEYA. — *Z. Anorg. Chem.*, t. 148, p. 58, année 1925, t. 138, p. 291, année 1924.

(90) GOOCH et PULMAN. — *Z. Anorg. Chem.* t. 29, p. 353, ann. 1902.

rouge, facilement oxydable par l'air et l'acide azotique qui le transforment en acide molybdique et par l'eau oxygénée qui donne l'acide permolybdique.

Isolement du sesquioxyde de molybdène Mo^2O^3

Nous avons voulu isoler l'oxyde du molybdène trivalent Mo^2O^3 , et qui n'était pas connu à l'état pur. Berzélius (91) indique que si l'on dissout un molybdate alcalin dans une solution chlorhydrique et qu'on le réduise ensuite par le zinc, on peut précipiter par l'ammoniaque le sesquioxyde hydraté. Le précipité est lavé abondamment avec une solution chlorhydrique étendue pour chasser les traces d'ammoniaque et d'hydrate de zinc. Ce savant ajoute que l'hydrate noir ainsi isolé est mal défini. Les résultats de ses analyses et ceux obtenus par les auteurs qui ont utilisé sa méthode (92,93) montrent à notre avis qu'on arrive à un produit constitué par un mélange de sesquioxyde et de bioxyde de molybdène parce que ou bien par réduction on n'a pas atteint rigoureusement le palier caractérisant le cation trivalent, ou bien les opérations d'isolement n'ont pas été effectuées à l'abri de l'air et avec des réactifs exempts d'oxygène.

Nous avons repris l'expérience de Berzélius, en réduisant une solution chlorhydrique contenant du molybdène par le zinc, en utilisant l'appareil que nous avons décrit lors de l'étude de cette réaction (fig. 1, page 36) et en observant les conditions préconisées. La réduction une fois terminée, nous ajoutons à la liqueur molybdique une solution concentrée de chlorure d'ammonium privée d'air par

(91) BERZÉLIUS. — An. Phy. Chem. Pogg. t. 6, p. 369, année 1856.

(92) SMITH. — Ber. Chem. Gesell. t. 13, p. 751, année 1880.

(93) KOBELL. — J. prakt. Chem. t. 41, p. 158, année 1847.

ébullition, qui évitera partiellement la précipitation de l'hydrate de zinc lors de l'addition d'alcali. Ceci fait, nous versons une solution d'ammoniaque. L'hydrate de molybdène précipite avec un peu d'hydrate de zinc. Nous concentrons par ébullition la liqueur. Ces opérations sont effectuées en présence de gaz carbonique. Le précipité est alors filtré dans l'appareil que nous avons décrit lors de l'obtention de l'oxyde Mo^2O^3 (fig. 4, p. 114), lavé à l'ammoniaque, puis à l'acide chlorhydrique centinormal jusqu'à ce que la solution qui passe soit exempte de chlorure d'ammonium, enfin à l'eau distillée et tiède.

Le produit est noir, gluant, de nature colloïdale. Nous le mettons dans une nacelle que nous introduisons dans un tube à combustion plein d'azote, d'hydrogène ou de gaz carbonique. Nous élevons lentement la température jusqu'à 200° , tout en maintenant un violent courant de gaz inactif. Au bout de 3 heures de chauffage à cette température, toute l'eau physiquement retenue par l'oxyde et son eau de constitution sont totalement éliminées. Il reste dans la nacelle, un produit noir, amorphe, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique, sauf à chaud, oxydé à chaud par l'air en présence de potasse, par l'acide azotique, par l'eau oxygénée tiède, pratiquement inaltérable à l'air. Voici des nombres relatifs au chauffage de l'hydrate de molybdène trivalent:

Poids initial de précipité	0,7810
Après 3 heures de chauffage à 200°	0,6237
Après 3 heures de chauffage à 300°	0,6229
Après 3 heures de chauffage à 400°	0,6224

Ils montrent que l'oxyde est pratiquement obtenu par deshydratation à 200° , qu'il résiste à toute dissociation jusqu'à 400° .

Nous avons essayé de dessécher l'hydrate dans le vide,

en présence d'acide sulfurique. Nous ne sommes pas parvenu à obtenir un composé défini parce que le précipité colloïdal retient très fortement de l'eau par capillarité.

Le sesquioxyde de molybdène obtenu par chauffage, ne pouvant être dissous dans l'acide sulfurique bouillant qu'au bout d'un temps très long pendant lequel il risque de s'oxyder malgré les précautions prises, nous l'avons transformé en anhydride molybdique par oxydation à l'air à 400°.

L'équation d'oxydation est: $\text{Mo}^2\text{O}^3 + 3\text{O} = 2\text{MoO}^3$.

Poids d'oxyde	Poids d'anhydride molybdique	Poids théorique d'anhydride molybdique	Différence
0,5517	0,6634	$\frac{288}{240} \times 0,5517 = 0,6620$	(+ 0,2 %)
0,6441	0,7710	0,7729	— 0,3 %

Nous pouvons aussi oxyder l'oxyde par l'acide nitrique, puis chasser l'excès d'acide et les produits azotés par chauffage à 300° et effectuer sur l'anhydride molybdique obtenu et pesé un dosage permanganimétrique. Cette méthode est plus longue. Elle nous a donné des résultats identiques à la précédente.

Par conséquent, nous avons isolé l'oxyde Mo^2O^3 .

La façon d'opérer que nous avons copiée sur celle de Berzélius en la perfectionnant dans le détail, conduit donc à des résultats précis. Elle est cependant longue et délicate, par suite du soin qu'il faut apporter à la filtration et à la préparation des liqueurs de réactifs. Pour ces dernières, il faut utiliser de l'eau bien bouillie et saturée d'acide carbonique. La solution d'ammoniaque en particulier est préparée avec soin par saturation de l'eau bouillie avec du gaz ammoniac exempt d'oxygène. Ce dernier résultat est

atteint, comme nous l'avons déjà signalé, en faisant passer le gaz sur de l'amianté platiné légèrement chauffé et sur de la potasse. La solution chlorhydrique est obtenue en faisant arriver du gaz chlorhydrique exempt d'oxygène dans de l'eau bouillie.

La méthode peut être simplifiée en opérant la réduction de la solution molybdique non par le zinc, mais par l'aluminium avec l'appareil et suivant la technique que nous avons indiquées à ce sujet.

La liqueur obtenue est évaporée presque à sec par ébullition en présence de gaz carbonique ou d'azote. Il reste alors une pâte noirâtre contenant de l'eau, du trichlorure de molybdène, du sesquioxyde de molybdène, du chlorure de potassium si l'on part d'un molybdate de potassium, de l'alumine et du chlorure d'aluminium. Cette pâte est chauffée dans l'appareil de la fig. 3, p. 101, en présence de gaz chlorhydrique pur. Un chauffage lent et progressif jusqu'à 200°, élimine successivement l'eau et l'aluminium sous forme de chlorure $[AlCl_3]$ volatil. Il ne reste plus dans la nacelle qu'un mélange des chlorures de molybdène et de potassium que nous dissolvons dans de l'eau bouillie en présence de gaz carbonique. Nous précipitons par l'ammoniaque le sesquioxyde de molybdène qui est filtré, lavé à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau et séché comme nous l'avons indiqué ci-dessus. Le lavage est dans ce cas moins long car l'hydrate n'est plus en présence du chlorure de zinc ou d'aluminium, de l'hydrate de zinc ou d'aluminium, corps qu'il retient beaucoup mieux que le chlorure de potassium.

Le dosage du produit est toujours effectué par oxydation à l'air, à 400°.

Poids initial de sesquioxyde	Poids d'anhydrique molybdique	Poids théorique d'anhydride molybdique	Différence
0,4112	0,4951	0,4934	+ 0,3 %
0,5009	0,6027	0,6010	+ 0,3 %

Dans l'expérience précédente si nous remplaçons le tube à combustion en verre par un tube en pyrex, nous pouvons quand tout le chlorure d'aluminium a été éliminé, injecter à la place du gaz chlorhydrique, de la vapeur d'eau, la température moyenne étant d'environ 160°. L'hydrolyse du trichlorure de molybdène que nous avons déjà rencontrée lors de la concentration de la liqueur molybdique puisque la pâte contenait de l'hydrate du molybdène trivalent, se fait ici totalement. Cette réaction terminée, nous remplaçons la vapeur d'eau par un violent courant d'hydrogène ou d'azote et nous élevons la température jusqu'à 200°. Il reste dans la nacelle du sesquioxyde mélangé à du chlorure de potassium. Nous dissolvons ce produit dans de l'eau chaude. Le sesquioxyde est insoluble. Nous filtrons. Nous lavons le précipité à l'eau chaude, puis nous le séchons suivant la technique déjà donnée. Le sesquioxyde est dosé par oxydation à l'air, à 400°.

Poids de sesquioxyde	Poids d'anhydride molybdique	Poids théorique d'anhydride molybdique	Différence
0,4327	0,5161	0,5192	(— 0,6 %)
0,4721	0,5643	0,5665	(— 0,3 %)

Cet ensemble de résultats montre qu'il est possible d'obtenir du sesquioxyde de molybdène à partir des solutions du cation de molybdène trivalent. Les seules difficultés sont: l'obtention de cet ion, la préservation des pro-

duits contre l'oxygène de l'air, la purification des précipités par lavage.

De plus, nous avons montré que l'oxyde Mo^2O^3 reste stable jusque vers 500° . Alors que son hydrate est très altérable à l'air, lui ne l'est pratiquement pas. Par contre, si nous le chauffons vers 100° , il bleuit, puis finit par se transformer totalement en acide molybdique. L'oxydation est facilitée par la potasse et le gaz chlorhydrique. Chauffé avec du chlorate de potassium, il donne de suite l'anhydride molybdique.

L'hydrate du molybdène trivalent, précipité par les bases alcalines, des solutions molybdiques est un produit mal défini que nous pouvons formuler $\text{Mo}(\text{OH})^3, \text{Aq}$. C'est une base faible, presque insoluble dans l'eau, mais très soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique, ce qui la différencie de l'oxyde dont elle dérive. Ces faits sont aussi communs aux hydrates du molybdène pentavalent et tétravalent.

Utilisation de la méthode électrochimique

pour doser le molybdène ou isoler le sesquioxyde

Dans l'obtention du sesquioxyde de molybdène pur, nous avons été surtout gêné par les sels du métal réducteur : zinc, aluminium. Pour éviter cette difficulté, nous avons songé à recourir à la méthode électrochimique.

D'après nos recherches sur l'isolement du molybdène, par voie électrochimique, nous savons que si la solution molybdique électrolysée est suffisamment acide, le métal ne se dépose pas sur la cathode ou ne précipite pas au fond du bac électrolytique et que les anions dérivés de l'anhydride molybdique se transforment peu à peu en cathions trivalents. Cette transformation ne peut pas être totale si nous n'évitons pas l'oxydation anodique. Cette oxydation est due soit à l'eau oxygénée, soit à l'ozone, soit

à l'oxygène, soit à l'anion chlorhydrique, suivant que nous opérons avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique à des concentrations données. De plus, les gaz oxydants — oxygène ou chlore — tendent dans certains cas à diffuser jusque vers la cathode. On peut diminuer considérablement ce phénomène en séparant la liqueur molybdique du bain anodique par un diaphragme. Pour une telle expérience, nous pouvons prendre par exemple un vase poreux en porcelaine dégourdie de 6 cm³ de diamètre intérieur et de 8 cm³ de haut, que nous remplissons d'une solution molybdique acide et dans laquelle nous faisons plonger un cylindre creux en platine poli de 4 cm³ de diamètre extérieur et 4 cm³ de hauteur. Le vase poreux est posé dans un cristallisoir en pyrex contenant une solution acide et une anode en nickel, en platine ou en plomb. L'acide du bain anodique est de même nature que celui du bain cathodique. Ce sera de préférence l'acide sulfurique parce qu'avec l'acide chlorhydrique nous aurons un dégagement de chlore gênant pour l'opérateur. Dans ces conditions, l'oxygène anodique est presque totalement arrêté par la paroi poreuse. Cependant nous conseillons si l'expérience est faite avec l'acide sulfurique, d'injecter auprès de l'anode qui doit être de préférence en plomb, du gaz sulfureux. Ce dernier est oxydé au fur et à mesure par les peroxydes de plomb formés sur l'anode et par l'oxygène et transformé en acide sulfurique.

L'acidité de la solution molybdique doit être au moins normale, la densité du courant de 0,2 ampère par cm². L'hydrogène cathodique réduit les anions molybdiques en cations trivalents qui devraient se déposer sur la cathode; mais qui se dissolvent de suite dans la solution acide. Le défaut de ce montage est qu'un peu de produit molybdique pénètre toujours au cours des expériences dans les pores du vase et finit même par gagner le bain anodique.

Cette diffusion abaisse le rendement. De plus, l'appareil ne peut pas être utilisé pour une méthode électrochimique de dosage du molybdène.

Pour éviter cette perte de solution molybdique, nous avons imaginé un montage plus délicat (fig. 5).

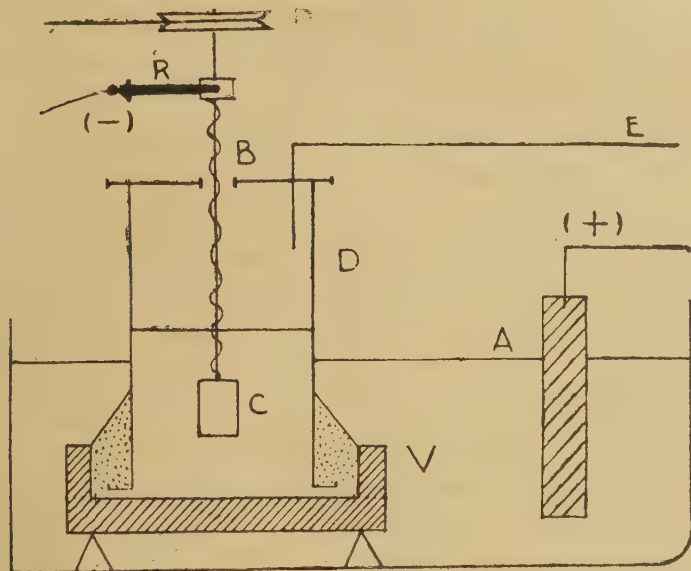


FIG. V

Nous prenons un cylindre de verre creux (D); haut de 12 à 15 cms, d'un diamètre intérieur de 5 cms et dont une extrémité porte un rebord plan épais de 3 ^m/m environ. Nous appliquons contre cette extrémité un rond de papier filtre formé par la superposition de trois ou quatre feuillets. L'ensemble a été préalablement collé et enduit sur les deux faces de collodion. Le papier filtre est soigneusement replié contre le rebord du cylindre de verre auquel il est collé avec du collodion. Cette opération une fois terminée, nous posons l'appareil sur un vase (V) d'alundum d'un diamètre intérieur de 6 cms et de 1 cm. seulement de haut. Nous remplissons l'intervalle vide entre les parois du cylin-

dre et les parois du vase d'alundum, par de l'amianté soigneusement lavé aux acides. Nous versons du collodion dans l'amianté qu'il imbibe totalement. Après avoir laissé sécher complètement, nous vérifions l'étanchéité de l'appareil en versant simplement de l'eau dans le tube de verre. Si l'opération a été bien conduite, l'eau ne doit pas s'écouler. Nous n'avons plus qu'à remplacer le vase de porcelaine dégoûtée de l'expérience précédente par ce nouveau montage. La solution molybdique acide ne filtre pas pendant toute la durée de l'électrolyse à travers la membrane de collodion. Le haut du cylindre de verre (D) est bouché par un bouchon de liège paraffiné, percé de deux trous, l'un (B) axial par où pénètre le fil de sortie du courant, l'autre (E) sur le côté par où nous engageons un tube de verre amenant le gaz carbonique destiné à protéger la solution molybdique.

La cathode est identique à celle de l'expérience précédente, avec cette seule différence qu'elle est fixée à un tube en verre plein vertical, terminé par une poulie horizontale (P) et autour duquel s'enroule le fil de cuivre de sortie du courant. Hors du cylindre de verre, ce fil est serré par une bague métallique sur le tube en verre plein. Un ressort (R) appuie sur cette bague et sert de sortie au courant. La cathode est entraînée dans un mouvement de rotation par une petite turbine hydraulique. Ceci permet de brasser la solution à réduire.

Nous avons vérifié qu'après plusieurs heures d'électrolyse, les solutions molybdiques, de sulfate ferrique, de vanadates ne diffusaient pratiquement pas à travers le collodion et que par conséquent l'appareil décrit pouvait servir à doser directement le molybdène, le fer, et le vanadium.

*Dosage électrochimique du molybdène, du fer
et du vanadium*

Faisons des solutions aqueuses de molybdates et de vanadates alcalins et de sulfate ferrique ammoniacal. Prélè-
vons 10 cm³ de l'une quelconque de ces solutions que nous
versons dans le cylindre de verre. Acidifions de façon à
avoir une acidité sulfurique binormale. Faisons passer un
courant de deux ampères environ pendant une heure et
quart. En même temps, réduisons 10 cm³ de la liqueur à
doser avec 15 grs environ de zinc et 150 cm³ d'une solution
contenant 180 cm³ d'acide sulfurique à 62° Beaumé, par
litre. Nous savons que par cette dernière réduction, nous
obtenons le cation du molybdène trivalent, le cation du
fer bivalent ou le cation du vanadium trivalent.

Les deux réductions achevées, nous comparons les résul-
tats des dosages avec un eliqueur à 3,16 grs de permanga-
nate de potassium par litre.

Solutions molybdiques		
Dosage électrochimique	17,4 cm ³	44,3 cm ³
Dosage par réduction au zinc	17,4	44,0
Différence	0 %	0,7 %
solutions ferriques		
Dosage électrochimique	21,9	21,9
Dosage par réduction au zinc	22,1	22,0
Différence	0,9 %	0,4 %
solutions vanadiques		
Dosage électrochimique	31,2	31,1
Dosage par réduction au zinc	31,0	30,8
Différence	0,7 %	0,9 %

Le tableau précédent où nous comparons les volumes en cm^3 d'une liqueur titrée contenant 3,16 grs de permanganate de potassium par litre nécessaires pour oxyder la même quantité de solution soumise à la réduction, montre que nous avons obtenu le même degré de réduction par le zinc et par voie électrochimique et que l'appareil employé peut servir à doser avec précision le molybdène, le fer et le vanadium.

Dans le cas du molybdène qui nous intéresse beaucoup plus particulièrement, nous avons voulu connaître par des dosages permanganimétriques comment variait en fonction du temps et de l'acidité sulfurique, le degré de réduction d'une solution molybdique.

Dans le tableau qui suit, nous exprimons ce degré de réduction par le nombre de cm^3 de solution à 3,16 grs de permanganate de potassium nécessaires pour oxyder le même volume de solution molybdique soumise à la réduction. La cathode tourne à environ 100 tours à la minute. Le courant constant est de 2 ampères.

Temps	20 minutes	30	40
Acidité normale. .	7,0	11,0	13,9
Acidité binormale	9,9	15,1	17,1

Temps	50 minutes	60	70
Acidité normale. .	16,3	17,3	17,4
Acidité binormale	17,4	17,4	17,4

Comme nous pouvions nous y attendre, la réduction pour être totale exige beaucoup plus de coulombs que n'en prévoit la théorie basée sur la transformation intégrale de l'anion molybdique en cation du molybdène trivalent. En effet, nous avons en solution

$$[96 : 30] \times [17,4 : 1000] = 0,0556 \text{ gr. de molybdène trivalent}$$

Supposons que l'hydrogène cathodique serve à réduire l'anion molybdique



Le dégagement de 3 H correspond au passage de 3×96.600 coulombs et à la création de 96 grs de molybdène trivalent. Par conséquent pour engendrer [0,0556 gr.] de molybdène trivalent, il faut :

$6 \times 96.600 : 96 \times 96 : 30 \times 17,4 : 1000 = 336,16$ coulombs
ce qui fait une durée de 168 secondes environ de passage pour un courant de deux ampères, très différente des 45 minutes nécessaires pratiquement. L'écart tient en partie à ce que les cathions du molybdène se déchargent en même temps que le cation hydrogène sur la cathode.

Enfin le rendement est amélioré par l'accroissement de l'acidité.

Par réduction électrochimique, dans les conditions expérimentales précisées, nous obtenons facilement le cation du molybdène trivalent en solution. Pour isoler le sesquioxyde à partir de cette liqueur, il suffit de le précipiter sous forme d'hydrate par l'ammoniaque, puis de sécher ce dernier vers 110° dans un courant d'azote. Quand l'eau ne distille plus, on élève la température vers $250-300^\circ$. Le sel d'ammonium se dissocie et s'élimine. Cette méthode est plus rapide que les précédentes parce que la solution ne contient en plus des cathions du molybdène trivalent que les anions de l'acide utilisé. Ces derniers donnent avec l'ammonium des sels solubles, que l'hydrate retient très peu et qu'on chasse commodément par chauffage. Nous préférons toutefois opérer avec l'acide chlorhydrique dans le cas de l'isolement de sesquioxyde, parce que le chlorure d'ammonium est très volatil et par ce fait très facile à éliminer par chauffage.

D'après ce que nous venons de dire, il suffirait de partir

d'une solution de trichlorure de molybdène obtenue par dissolution de ce corps dans l'eau pure pour isoler le sesquioxyde. Il ne faut pas oublier que ce chlorure est obtenu par réduction du pentachlorure de molybdène, lui-même formé à partir du molybdène et du chlore, réactions toutes deux particulièrement délicates. Par conséquent, la production d'une solution de trichlorure de molybdène par réduction électrochimique d'une liqueur molybdique est l'opération la plus simple et la plus rapide et par cela même celle qui conduit au meilleur rendement dans l'isolement du sesquioxyde de molybdène.

L'appareil décrit est assez long à réaliser et un peu fragile. Il peut arriver qu'au cours des manipulations, la paroi de collodion imperméable aux composés molybdiques, se déchire. Cet accident n'a pas une grosse importance si nous ne voulons préparer qu'une solution ne contenant exclusivement que des cathions du molybdène trivalent. Il n'en est pas de même si nous dosons une liqueur molybdique. Dans ce cas particulier, nous avons réalisé un montage robuste; mais dont la théorie différente est basée sur les propriétés réductrices des amalgames (89). Ces derniers sont, comme nous l'avons vu lors de la préparation du molybdène, assez longs à préparer et rendent la méthode de réduction assez peu pratique. Nous avons réussi à les produire électrochimiquement d'une façon continue, en quantité quelconque et à les faire réagir au fur et à mesure de leur formation sur la solution molybdique.

Raisonnons pour faciliter notre exposition sur l'amalgame de sodium. Le principe de la méthode est simple. Prenons un tube en U, remplissons sa partie courbe par du mercure pur. Mettons dans une de ses branches une solution de chlorure de sodium et une anode en platine; dans l'autre branche, la solution molybdique que traverse

un fil de cuivre isolé servant de sortie du courant et dont l'extrémité seule mise à nu est en contact avec le mercure. Dès que le courant passe, du chlore se dégage à l'anode, le sodium se fixe sur le mercure, donne un amalgame qui très lentement diffuse dans le mercure et vient réduire la solution molybdique. Ce montage a un très mauvais rendement pour plusieurs raisons. L'amalgame de sodium, comme la plupart des amalgames, est plus léger que le mercure et par conséquent tend à rester en surface, c'est-à-dire au contact de l'eau. Il diffuse donc mal dans le mercure. L'eau le détruit facilement. Cette destruction est accélérée par le peu de chlore qui se dissout dans le bain anodique. Enfin la couche butyreuse d'amalgame qui recouvre le mercure, finit par empêcher le sodium de se dissoudre dans ce dernier qu'elle isole et le métal alcalin se combine alors directement à l'eau en donnant de l'hydrogène et de la soude. Nous pouvons améliorer sensiblement le rendement en diminuant autant que possible la courbure du tube en U et en employant juste ce qu'il faut de mercure pour séparer les deux solutions. Malgré ce perfectionnement, la diffusion est faible et la réduction de la liqueur molybdique très lente.

Dans l'industrie de l'obtention de la soude par les procédés à cathode de mercure, l'amalgame de sodium est extrait au fur et à mesure de sa production par diverses méthodes mécaniques et amené en contact avec de l'eau qui le détruit. (Procédé à la cloche de Bein, procédé Solvay, procédé Castner, procédé Castner-Keller, procédé Wildemann). Ces diverses solutions pratiques du problème exigent un appareillage compliqué et difficilement réalisable dans un laboratoire. Nous avons résolu le problème par emploi d'une paroi poreuse. Séparons les deux solutions

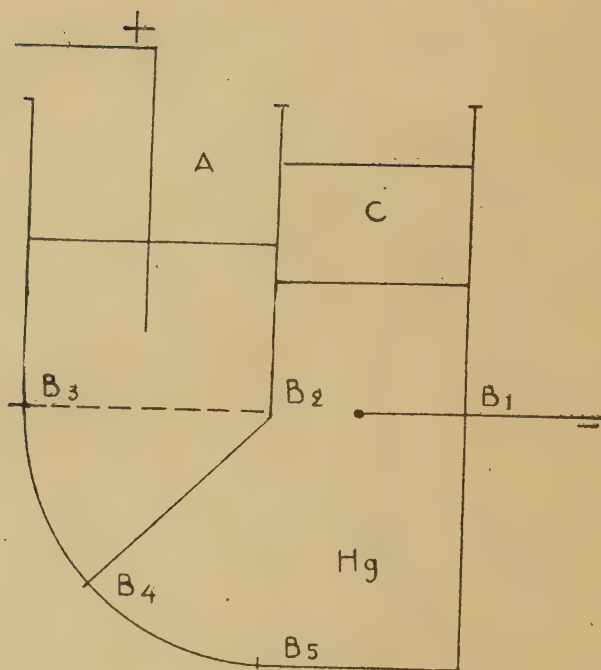


FIG. VI

A et C par du mercure retenu du côté du bac (A) par une cloison poreuse $B_2 B_4$ faisant un angle σ avec l'horizontale $B_3 B_2 B_1$ (fig. 6). Quand $\sigma = 0$, nous sommes dans le cas du tube en U déjà indiqué. A mesure que (σ) croît le rendement augmente. En effet, d'abord la cloison poreuse évite partiellement la destruction de l'amalgame ; ensuite, ce dernier plus léger que le mercure diffuse plus facilement vers la solution molybdique. Le rendement doit être maximum quand $\sigma = \pi$, c'est-à-dire quand la paroi poreuse devient horizontale et occupe la position $B_2 B_1$.

Dans ce cas, dès que l'amalgame est engendré, il s'élève rapidement vers la surface supérieure, tandis qu'à la surface inférieure, le sodium se trouve toujours en présence de mercure sur lequel il peut réagir instantanément et non sur de l'amalgame qui gêne ou supprime le contact entre

ces deux corps. En réalité, dès que la cloison perméable a dépassé la verticale $B_2 B_3$, les phénomènes se compliquent. D'abord, il faut une paroi résistante et imperméable au mercure. Si les pores sont petits, il reste bien au-dessus de celle-ci une faible couche de mercure; mais, dès que le courant passe, par suite des phénomènes d'électrocapillarité, des gouttes de mercure tombent. Il se produit des court-circuits, des étincelles et la paroi est rapidement mise hors d'usage. Si celle-ci laisse passer normalement l'eau, il faut veiller à ce que le niveau liquide en A, ne soit pas trop élevé au-dessus du niveau en C. Sinon, il y a circulation d'eau de A vers C, facilitée d'ailleurs par les trépidations un peu violentes.

Séparons un vase de verre en deux compartiments par une cloison poreuse et mettons dans chacun d'eux, de l'eau rendue conductrice par addition d'un électrolyte de telle sorte que leurs niveaux supérieurs soient différents. Deux cas se présentent: ou bien peu à peu du liquide se déplace jusqu'à ce que les deux niveaux soient sur le même plan horizontal ou bien le déplacement liquide n'a pas lieu et les niveaux restent immobiles. Cependant, dans ce dernier cas, si nous établissons une différence de potentiel entre les deux compartiments, le courant électrique passe. Une telle paroi nous intéresse seule ici car elle résout les difficultés que nous venons de signaler. Certaines porcelaines dégourdies, l'alundum conviennent particulièrement. La résistance au passage du courant est sensiblement accrue. Dès que celui-ci est établi, apparaît un nouveau phénomène, appelé l'électro-endosmosc. Quelle que soit la paroi poreuse, les niveaux primitifs des solutions conductrices étant les mêmes dans les deux compartiments, on observe une circulation liquide et l'égalité des niveaux est aussitôt détruite.

L'électroendosmose a été signalée par Reuss (94). Divers auteurs l'ont étudiée, en particulier Wiedemann (95), Quincke (96) et surtout M. Jean Perrin (97). Les lois qualitatives du phénomène sont simples. Le déplacement liquide est d'autant plus grand que le voltage est plus grand, que le diaphragme a des trous et une surface plus grande. L'épaisseur de ce dernier ne semble pas intervenir. Le déplacement liquide est d'autant plus faible que la solution est plus concentrée, c'est-à-dire que la viscosité est plus forte. Enfin, il dépend quant au sens, du sens du courant, de la nature du diaphragme, et de la solution. En général, pour les chlorures alcalins, l'acide chlorhydrique, le chlorure d'aluminium, le liquide tend à passer dans le compartiment cathodique. Pour les solutions très concentrées, le phénomène faiblit, s'arrête même ; mais ne s'inverse pas. Les bases alcalines donnent lieu au contraire à un déplacement liquide vers l'anode. Pour les cations ou les anions polyvalents les phénomènes sont complexes et moins accusés.

Le déplacement liquide anode-cathode dû à l'électroendosmose tend dans notre montage à soulever le mercure. Effectivement, un peu de solution anodique passe parfois dans la solution molybdique, par exemple quand nous utilisons une liqueur de chlorure de sodium. Ceci n'est pas pour nous une gêne, surtout si nous suivons exactement les prescriptions que nous allons donner.

Prenons un manchon de verre (V) de 8 cm. de diamètre intérieur, haut de 15 cms et ayant à une de ses extrémités un rebord plan de 4 ^m/_m environ. Mettons cette extrémité

(94) REUSS. — Mémoires de la Soc. Imp. Scien. Nat. Moscou, p. 332, année 1808.

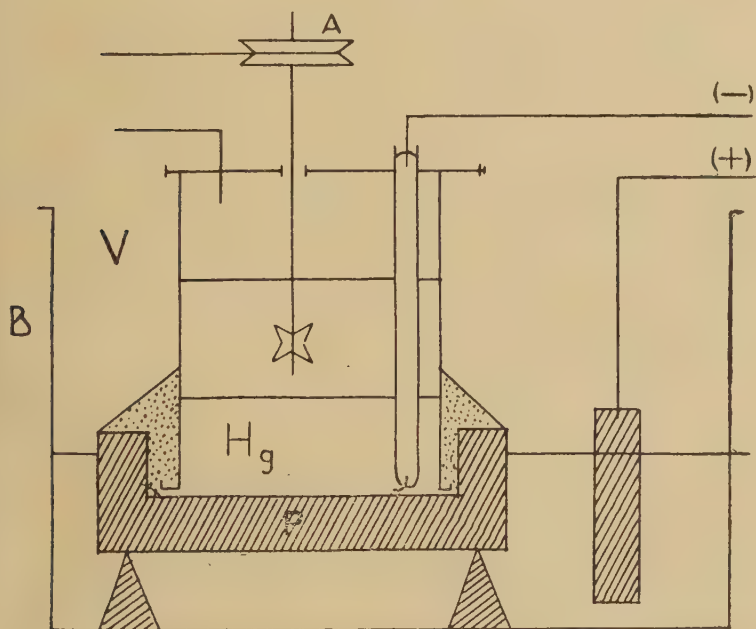
(95) WIEDEMANN. — An. der. phy. und. Ch. t. 87, p. 321, ann. 1852.

(96) QUINCKE. — An. der. phy. und Ch. t. 113, p. 513, année 1861.

(97) PERRIN Jean. — Journal Chim. Phy. t. 2, p. 601, année 1904.

dans un vase (P) en alundum — matière poreuse riche en silice et en alumine — de 9 cms de diamètre intérieur et de 3 cms de hauteur intérieure. Bourrons l'espace compris entre ce vase et le cylindre de verre, d'amiante purifié par lavage aux acides. Par-dessus, coulons un ciment suffisamment résistant aux bases et aux acides. Versons du mercure pur dans le cylindre de verre. Si le joint d'amiante et de ciment a été bien fait, le mercure ne peut le traverser. L'appareil est très solide (fig. 7). Le cylindre de

FIG. VII



verre est fermé par un bouchon de liège paraffiné percé de 3 trous. Par le trou axial passe un agitateur (A) entraîné par une turbine hydraulique. Un second trou sert à l'introduction de gaz carbonique ou au dégagement d'hydrogène. Par le troisième, passe un tube de verre plein de mercure à l'extrémité duquel est soudé un fil de platine qui plonge dans le mercure du cylindre (V). Cet appareil

est posé sur des fragments de verre en forme de morceaux de sucre, dans un cristalliseur en verre contenant la solution anodique. Dans le cas où nous ne voulons qu'effectuer le dosage de la solution molybdique acide contenue dans le cylindre (V), il n'est pas nécessaire de choisir une paroi qui ne laisse pas filtrer l'eau. La couche de mercure a, environ, deux centimètres de hauteur. L'anode est en nickel ou en platine. L'acidité de la liqueur molybdique est normale. L'intensité du courant est de 1 ampère. La solution anodique est une solution saturée de sulfate de sodium, ou de potassium; mais jamais d'ammonium. L'amalgame d'ammonium ne réduit pas les solutions molybdiques. Avec ce procédé, nous sommes certains que nul composé du molybdène ne peut s'échapper du vase à réduction. Avec une solution saturée de sulfate alcalin ou de base alcaline, l'électroendosmose est très faible ou inexistante. D'ailleurs, elle ne peut pas gêner puisqu'elle ne fait qu'introduire du sulfate de sodium. On pourrait craindre que la solution contienne des cations mercurieux. Nous avons constaté qu'il n'en est rien.

Lorsque la réduction est faite, la liqueur molybdique est siphonnée dans un erlenmeyer dont l'atmosphère est rempli de gaz carbonique où elle est titrée par une solution de permanganate de potassium. Le siphon en verre utilisé a deux branches d'inégales longueurs, terminées par un tube presque capillaire. Entre ces branches est un robinet. Celui-ci étant ouvert, on remplit le siphon d'une solution d'acide sulfurique par aspiration. Le robinet est alors fermé. Le liquide ne s'écoule pas. On plonge la plus courte branche du siphon dans le vase (V) (fig. 7, p. 159), et la plus longue branche dans l'erlenmeyer de telle façon que son extrémité touche le fond qui contient un peu d'eau.

En ouvrant le robinet, le liquide du vase (V), coule dans

l'Erlemeyer. On ajoute vers la fin de la siphonnation, de l'eau bouillie dans l'appareil afin d'entraîner les dernières traces de solution molybdique.

Les expériences que nous avons faites peuvent être renouvelées en employant comme solution anodique, des liqueurs concentrées de chlorures alcalins, alcalinoterreux ou des sels de magnésium. De même, nous pouvons remplacer la solution sulfomolybdique par des solutions ferriques ou vanadiques.

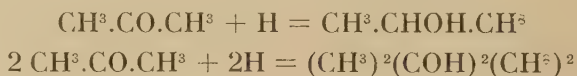
C'est ce que montre le tableau suivant. Le courant de 1 ampère est passé pendant 30 minutes. La solution à réduire contenait 200 cm³ d'acide sulfurique libre environ normal. Dans la colonne verticale 1 est indiqué la nature de la solution anodique; dans la colonne 2, celle de la solution à réduire; dans la colonne 3, le nombre de cm³ de solution à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre nécessaires pour oxyder la solution réduite par le zinc en milieu sulfurique; dans la colonne 4, celui nécessaire pour oxyder la même solution réduite électrochimiquement; dans la colonne 5, la différence en % entre les deux méthodes de dosage.

1	2	3	4	5
ClK	molybdate de sodium	22,2 — 22,3	22,2 — 22,2	0,2 %
ClNa	»	»	22,3 — 22,3	0,2 %
SO ⁴ K ²	»	»	22,1 — 22,3	0,2 %
SO ⁴ Na ²	»	»	22,2 — 22,3	0 %
Cl ² Ba	»	»	22,1 — 22,4	0 %
Cl ² Ca	»	»	22,1 — 22,3	0,2 %
Cl ³ Al	»	»	22,2 — 22,2	0,2 %
SO ⁴ Mg	»	»	22,3 — 22,4	0,4 %
SO ⁴ K ²	Sulfate ferrique	22,1 — 22,0	21,9 — 21,9	0,6 %
ClNa	»		21,9 — 22,0	0,4 %
SO ⁴ K ²	vanadate de sodium	30,9 — 30,9	31,1 — 31,2	0,6 %
ClNa	»	»	30,9 — 31,2	0,3 %

*Quelques applications de l'appareil à réduction
précédemment décrit*

En plus des dosages indiqués, l'appareil précédemment décrit peut servir à obtenir l'hydrate du molybdène trivalent. Il suffit pour cela de poursuivre l'électrolyse pendant un temps suffisant, La solution soumise à la réduction perd peu à peu son acidité par formation de sulfate alcalin, puis devient basique. A ce moment l'hydrate précipite. Lavé à l'eau, puis séché, il donne le sesquioxyde de molybdène. Remarquons que dans ce cas, l'hydrate est produit dans un milieu constamment réducteur, ce qui facilite sa conservation. Dans des conditions analogues, nous obtenons l'hydrate ferreux et l'hydrate du vanadium trivalent.

Parmi les autres applications, nous pouvons citer la synthèse du propanol (2). La liqueur à réduire employée contient 75 cm³ d'acétone et 25 cm³ d'eau. La solution anodique est de la soude. La réduction de l'acétone donne le propanol (2) et un peu de pinacone :



Si nous employons dans le vase (V) une solution très concentrée en anhydride sulfureux, il se forme de l'hydro-sulfite de sodium dans le cas où la liqueur anodique est un sel de sodium.

Naturellement, nous pouvons aussi obtenir divers amalgames. Pour que le rendement fut parfait, il faudrait qu'il n'y ait pas l'endosmose-électrique. Nous avons pu arriver à ce résultat avec un montage plus compliqué qui ne nous est pas ici nécessaire; mais qui permet outre la fabrication commode d'amalgames purs, celle plus intéressante de solutions concentrées de potasse ou de baryte et des réductions organiques importantes. Tel qu'il est, l'appareil très

simple et très résistant que nous avons décrit, suffit dans beaucoup de cas pour effectuer commodément des réductions ou pour produire certains composés. Dans le cas plus particulier de l'obtention de la soude, il a l'avantage d'éloigner la liqueur alcaline de l'action néfaste du chlore, ce qu'on a industriellement plus ou moins bien réalisé par circulation du mercure ou de la liqueur électrolysée.

Au point de vue du dosage permanganimétrique, il a un léger défaut. Nous ne pouvons pas titrer directement la solution soumise à la réduction par ce réactif à cause de l'action de ce dernier sur le mercure qu'il oxyde à la température ordinaire en cation mercurieux (98).

Méthode nouvelle d'obtention du trichlorure de molybdène

Nous avons déjà indiqué qu'il était assez difficile d'obtenir le trichlorure de molybdène, puisqu'il fallait en premier lieu préparer le pentachlorure et ensuite le réduire par l'hydrogène. Si nous effectuons la réduction électrochimique d'une solution d'acide bimolybdique en présence d'acide chlorhydrique dans un des deux appareils que nous venons de décrire, nous obtenons directement une liqueur ne contenant que de l'acide chlorhydrique et du trichlorure de molybdène. Evaporée, en présence de gaz carbonique, elle donne une masse noire composée d'hydrate de molybdène et de trichlorure de molybdène. Séchée en présence de gaz chlorhydrique à 110°, dans l'appareil représenté par la figure 3, elle perd de l'eau et se transforme totalement en trichlorure. En fin d'opération, tout en maintenant le courant chlorhydrique, nous élevons la température à 250°, puis nous laissons refroidir lentement. Ceci fait, nous chassons le gaz chlorhydrique par du gaz carbonique ou de l'azote. Nous obtenons un produit rouge noir qui est

(98) KICHMANN. — An. der. Pharm. t. 150, p. 203, année 1872.

analysé suivant les méthodes déjà indiquées pour les divers chlorures que nous avons isolés. Sur un poids connu du trichlorure de molybdène obtenu, nous faisons un dosage permanganimétrique qui nous donne le % de molybdène. Nous dissolvons ensuite un poids connu du corps dans l'eau pure. Nous ajoutons de l'eau oxygénée pour oxyder la solution. Après une demi-heure d'une douce ébullition, nous versons de l'acide nitrique de façon à ce que l'acidité du milieu soit normale environ. Nous précipitons par une solution à 1 mol. gr. de nitrate d'argent par litre, l'anion chlorhydrique et un peu d'anion molybdique. Après addition d'acide nitrique, nous maintenons pendant un quart d'heure l'ébullition. Nous filtrons. Nous lavons le précipité avec une solution nitrique normale puis à l'eau. Nous avons du chlorure d'argent pur que nous séchons à 150°, puis pesons. Le poids de chlorure permet de connaître le % de chlore contenu dans le produit initial.

Partons par exemple de 0,4447 gr. de produit qui nous donne 0,9460 gr. de chlorure d'argent.

A $3 \times [108 + 35,4]$ grs de ClAg correspondent $[96 + 3 \times 35,4]$ de trichlorure de molybdène. Par conséquent à 0,9460 gr. de ClAg correspondent

$$(202,2) \times [0,946 : 3] \times (143,4) = 0,4446 \text{ gr.}$$

de trichlorure de molybdène, ce qui est très sensiblement le poids expérimental.

Le % de chlore est

$$[35,4 : 143,5] \times [0,9460 : 0,4447] \times 100 = 52,48 \%$$

Le % théorique de chlore pour le trichlorure de molybdène est 52,52. La différence est donc de 0,04 %. Le tableau qui suit donne les résultats relatifs à deux produits obtenus à partir de deux solutions différentes de trichlorure.

	Poids initial de trichlorure	Poids de chlorure d'argent	% expérimental de chlore	% théorique
Liqueur (I)	0,4447 grs	0,9460	52,48	52,52
Liqueur II	0,4980	1,0643	52,72	52,52
	Poids initial de trichlorure	Nombre de cm ³ de solution à 3,16 gr. de MnO ⁴ K par litre	% expérimental de molybdène	% théorique de molybdène
Liqueur 1	0,2121	31,60 cm ³	47,69	47,47
Liqueur 2	0,2372	35,40 cm ³	47,75	47,47

Nous voyons que la concordance entre les % théoriques et expérimentaux est satisfaisante ce qui montre que nous avons réellement isolé le trichlorure de molybdène pur.

Alun de molybdène et d'ammonium

Le sesquioxycde de molybdène obtenu comme nous l'avons indiqué, ne se combine pas, même à chaud avec l'anhydride sulfurique. Par contre, l'hydrate $\text{Mo}(\text{OH})^3, \text{Aq}$ se dissout dans les solutions sulfuriques qu'il colore en rouge brun ou en noir suivant la quantité introduite. En évaporant de telles liqueurs, Anderson (99) isola un sulfate de formule $\text{Mo}^2(\text{SO}^4)^3, 2\text{H}^2\text{O}$ que ne purent reproduire Schultz et Sallack (100). Nous avons repris ces expériences. Nous dissolvons l'hydrate dans une solution sulfurique normale, à 60° en présence d'une atmosphère de gaz carbonique. Nous évaporons la liqueur sans aller jusqu'à sec. Il précipite une masse noire et amorphe que nous séchons au buvard et abandonnons dans un dessiccateur à acide sulfu-

(99) ANDERSON. — Berzélius j. t. 22, p. 161, année 1847.

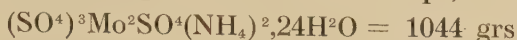
(100) SCHULTZ et SALLACK. — Ber. Chem. Gesell. t. 4, p. 14, année 1871.

rique et dont l'atmosphère est du gaz carbonique. Le produit ainsi obtenu n'a pas, au cours d'expériences identiques, une composition constante. A notre avis, si nous employons la quantité d'acide sulfurique théorique pour former le sulfate normal du molybdène trivalent et qui est celui isolé par Anderson, il y a, par suite de l'hydrolyse, formation d'un précipité contenant à la fois l'hydrate $\text{Mo}(\text{OH})^3.\text{Aq}$ et des sulfates de molybdène. Avec un excès d'acide, nous obtenons des produits mal définis qui nous apparaissent comme des mélanges de sulfates acides du molybdène trivalent. Nous pensons que le sulfate normal du molybdène trivalent n'a pas été isolé par Anderson, à l'état pur.

Par contre, nous avons pu obtenir assez facilement le sulfate double de molybdène et d'ammonium à l'état cristallin. Dans l'électrolyseur que nous avons décrit page 149 (fig. 5), nous utilisons pour bain cathodique, une solution contenant 100 grs de paramolybdate d'ammonium et 4 molécules grammes d'acide sulfurique par litre, pour bain anodique une solution sulfurique binormale. La densité du courant est de $[0.2]$ ampère par cm^2 . Une fois la réduction électrolytique achevée, nous versons très lentement et en protégeant la liqueur par du gaz carbonique, une solution concentrée d'ammoniac, exempte d'oxygène, dans le compartiment cathodique, jusqu'à la formation d'un très léger précipité d'hydrate $\text{Mo}(\text{OH})^3.\text{Aq}$. Nous filtrons la liqueur et l'abandonnons dans un dessiccateur à acide sulfurique, en présence de gaz carbonique. Il précipite un corps cristallisé rouge noir. Recueilli, il est séché entre des feuilles de papier buvard, puis on le fait recristalliser. Nous le séchons à nouveau entre des feuilles de buvard et l'abandonnons dans un dessiccateur. Le dosage du produit est délicat. Chauffé à l'air, il perd de l'ammoniac, de l'acide

sulfurique, verdit, bleuît et enfin donne de l'anhydride molybdique.

Si nous adoptons pour formule du corps,



nous voyons qu'après oxydation par chauffage à l'air, d'un poids P d'alun, nous devons trouver $P \times 288 : 1044$ grammes d'anhydride molybdique. Nous avons eu les résultats suivants :

	Poids d'alun	Poids trouvé d'anhydride	Poids calculé d'anhydride	Différence
Echantillon 1	0,8210 grs	0,2203	0,2264	2,7 %
Echantillon 2	1,0013 grs	0,2701	0,2762	2,2 %

La concordance entre les poids expérimentaux et théoriques d'anhydride molybdique n'est pas très bonne. Nous trouvons moins de produit oxydé que n'en prévoit la théorie. La méthode analytique employée n'est pas suffisamment précise. Aussi avons-nous eu recours au dosage permanganimétrique. Nous dissolvons pour cela un poids connu d'alun dans une solution sulfurique normale que nous titrons par un liqueur à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre. Nous obtenons ainsi le % de molybdène. Nous pouvons ensuite pour bien montrer la trivalence du molybdène dans le produit, réduire soit par le zinc, soit par l'aluminium en milieu sulfurique la liqueur que nous venons de titrer et pratiquer un second dosage permanganimétrique. Nous devons trouver le même nombre de cm^3 de solution permanganique que précédemment. Voici quelques explications sur la théorie du calcul du % de molybdène.

L'oxydation de l'alun par le permanganate de potassium est représentée par l'équation schématique :



Comme nous utilisons $x \text{ cm}^3$ d'une liqueur à 3,16 grs de permanganate par litre, le poids de molybdène dosé est

$$[x \times 32 : 10.000]$$

et le % de molybdène $[\bar{x} \times 32 : 10.000 \times 100 : P]$ où P désigne le poids d'alun analysé. Le % théorique de molybdène est $[192 : 1044] \times 100 = 18,39 \%$. Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous et se rapportent à l'analyse de 3 échantillons différents.

	Poids d'alun	Dosage permanganométrique direct	Dosage permanganométrique après réduction par le zinc
Echantillon 1	0,3652	21,2 cm^3	21,2
Echantillon 2	0,5401	31,2	31,2
Echantillon 3	0,7080	40,9	40,7

	% expérimental de molybdène	% théorique de molybdène	Différence moyenne
Echantillon 1	18,57 %	18,39 %	+ 0,18 %
Echantillon 2	18,48 %	18,39 %	+ 0,09 %
Echantillon 3	18,48 %	18,39 %	+ 0,1 %

Nous voyons que les dosages permanganométriques conduisent très sensiblement aux mêmes nombres ce qui prouve l'existence du cation du molybdène trivalent et que les % de molybdène expérimentaux et théorique sont très voisins, ce qui démontre l'exactitude de la formule proposée. Malgré la concordance des résultats obtenus, il nous a paru nécessaire de doser l'anion sulfurique parce que c'était une

preuve nouvelle en faveur de la formule admise et surtout parce que c'était le moyen de montrer que cet ion était engagé dans un sel normal et non pas dans un complexe. Pour cela, nous dissolvons un poids connu P d'alun dans de l'eau pure en présence d'azote ou de gaz carbonique. Nous acidifions légèrement avec de l'acide acétique, puis nous ajoutons une solution de chlorure de baryum à 50 grs par litre. Le cation du molybdène trivalent se fixe aux anions chlorhydriques et tous les anions sulfuriques précipitent sous forme de sulfate de baryum.

Il est préférable d'opérer la précipitation à 60°. Le précipité obtenu est lavé à l'eau légèrement chlorhydrique, puis à l'eau pure et séché à l'étuve à 150°.

La molécule d'alun contient 4 anions sulfuriques qui donnent 933,6 grs de sulfate de baryum. Soit (x) le poids du précipité. Le % d'anion sulfurique dans l'alun est $[96 \times x \times 100] : [233,4 \times P]$. Le % théorique d'anion sulfurique est $96 \times 4 \times 100 : 1044 = 36,78$.

Le tableau suivant donne l'analyse de deux échantillons d'alun.

	Poids d'alun	Poids de sulfate de baryum	% d'anion sulfurique
Echantillon 1	0,5560	0,5020	37,13 %
Echantillon 2	0,5530	0,5000	37,18 %
	% théorique d'anion sulfurique	Différence	
	36,78 %	+ 0,35 %	
	36,78 %	+ 0,40 %	

Tout le soufre du produit existe donc sous la forme d'anion sulfurique et par conséquent précipitable par le chlorure de baryum.

A la suite de ces recherches, nous pouvons conclure à

l'existence d'un véritable alun de molybdène et d'ammonium analogue aux aluns correspondants du fer, du chrome ou de l'aluminium. Ce produit se présente sous la forme de cristaux microscopiques, noirs à reflets rouges, absorbant facilement l'humidité, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther ou l'alcool, rapidement oxydables à l'air où ils bleuissent.

Action du chlore sur le trichlorure de molybdène

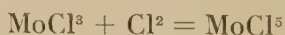
Le trichlorure de molybdène à chlorer est placé dans l'appareil représenté par la fig. 3, p. 101, préalablement saturé d'azote. Nous faisons arriver un violent courant de chlore, puis nous élevons progressivement la température jusqu'à 300° environ. Il se condense alors dans l'éprouvette (E), un corps rouge, fondant à 195°, bouillant à 270°, sous 760 m/m.

Dissous dans l'eau, nous le dosons en milieu sulfurique avec une liqueur à 3,16 grs de permanganate de potassium. Ensuite nous réduisons par le zinc la solution que nous venons de titrer et nous procédons à un second dosage permanganométrique.

Si comme semble nous l'indiquer déjà les constantes physiques observées, nous avons obtenu le pentachlorure de molybdène, le rapport des volumes de solution permanganique utilisés dans les deux titrages doit être [3]. L'expérience nous a fourni les nombres

$$33,4 : 11,2 = 2,98 \qquad 21,5 : 7,1 = 3,02$$

ce qui confirme l'hypothèse que nous avons faite. Par conséquent, le trichlorure de molybdène par l'action du chlore se transforme en pentachlorure.



Sur l'oxydation par l'air du cation du molybdène trivalent

Toutes les liqueurs contenant des cations du molybdène sont oxydées par l'air. Nous avons voulu connaître les facteurs facilitant cette oxydation, dans le cas particulier du cation du molybdène trivalent à cause de la méthode pratique de dosage du molybdène par le permanganate après réduction par le zinc. Il est évident que l'élévation de température ou l'agitation favorise l'oxydation.

L'influence la plus intéressante à noter est certainement celle de l'acidité.

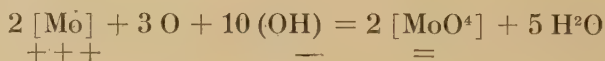
Mettons une solution de trichlorure de molybdène dans un erlenmeyer fermé par un bouchon percé de deux trous. L'un d'eux sert à faire passer un tube de verre effilé qui plonge jusqu'au fond du récipient, le second un tube de verre coudé qui fait communiquer l'atmosphère de l'erlenmeyer avec une trompe à vide. En mettant cette dernière en marche, des bulles d'air sorties du tube de verre effilé, passent à travers la solution molybdique qu'elles oxydent et brassent. La vitesse de passage est à peu près constante et égale à $[0,1 \text{ cm}^3]$ par seconde. La température est de $18^\circ\text{-}20^\circ$.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus. Les dosages sont effectués directement avec une solution à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre, sur les 10 cm^3 de liqueur type de trichlorure, soumis à l'oxydation.

Temps en minutes	Solution de Cl^3Mo	Solution de Cl^3Mo , d'acidité chlorhydrique deminormale	Solution de Cl^3Mo d'acidité chlorhydrique normale
Départ	17,25	17,25	17,25
5 minutes	14,1	15,2	16,0
15 minutes	13,5	14,2	15,0

Solution de Cl^3Mo et d'acétate de sodium à 1 mol. gr. par litre	Solution de Cl^3Mo additionnée de solution ammoniacale normale en quantité nécessaire pour transformer totalement le chlore en chlorure d'ammonium
17,25	17,25
11,8	9,8
9,7	7,9

De ces expériences, nous devons conclure qu'en milieu acide (surtout sulfurique), l'oxydation est plus lente qu'en milieu basique. Par conséquent, pour réduire au minimum cette influence néfaste, il est préférable de doser par le permanganate en présence d'une acidité sulfurique assez grande. C'est ce que nous avons déjà conseillé. L'action de l'acétate de sodium est intéressante. Il se fait du chlorure de sodium et de l'acétate de molybdène, corps facilement hydrolysable avec mise en liberté d'hydrate $\text{Mo}(\text{OH})^3, \text{Aq}$, beaucoup plus sensible à l'action de l'oxygène que le chlorure ou le sulfate correspondant. L'anion oxhydrile (OH) facilite donc l'oxydation du cation du molybdène trivalent en anion molybdique, ce qui est conforme à l'équation ionique :



CHAPITRE VIII

LE CATHION DU MOLYBDENE BIVALENT

Le bichlorure complexe du molybdène

Nous avons déjà indiqué que le trichlorure de molybdène se décomposait au-dessus de 400° , en tétrachlorure et en bichlorure de molybdène MoCl^2 (voir page 133).

Ce corps est amorphe, jaune, peu altérable à l'air à la température ordinaire, oxydé au contraire à chaud en anhydride molybdique et en chlorhydrine molybdique, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, dans l'alcool, dans les acides. L'acide nitrique le transforme en acide molybdique. Les solutions alcalines concentrées le décomposent en hydrate noir et chlorure alcalin. Les solutions alcalines étendues le dissolvent en donnant une liqueur jaune qui abandonnée dans un dessiccateur à acide sulfurique en présence de gaz carbonique, laisse déposer l'hydrate $\text{Mo}^3\text{Cl}^4(\text{OH})^2$ (101) et (102). Blomstrand (103) a montré qu'un tiers seulement du chlore du bichlorure de molyb-

(101) LIECHTI et KEMPE. — An. Chem. Pharm. Lieb. t. 169, p. 351, année 1873.

(102) MOISSAN. — Chimie Minérale, t. 4, page 691.

(103) BLOMSTRAND. — J. prakt. Chem. t. 77, p. 96, année 1859 ; t. 82, p. 423, année 1861.

dène était précipitable par le nitrate d'argent et admis en conséquent la forme $(\text{Mo}^3\text{Cl}^4)\text{Cl}^2$, confirmée par les mesures ébullioscopiques de Muthmann et Nagel (104). Ce corps se dissout dans les solutions chlorhydriques étendues d'où par évaporation se dépose soit $(\text{Mo}^3\text{Cl}^4)\text{Cl}^2, 3 \text{H}_2\text{O}$ en écailles jaunes (103), soit $(\text{Mo}^3\text{Cl}^4)\text{Cl}^2, 6 \text{H}_2\text{O}$ en fines aiguilles jaunes, soit $(\text{Mo}^3\text{Cl}^4)\text{Cl}^2, (4,5 \text{H}_2\text{O})$ en aiguilles jaunes (101). Cet ensemble de faits prouve à notre avis, l'existence d'un cation complexe bivalent chloromolybdène $[\text{Mo}^3\text{Cl}^4]$.

On n'a pas isolé le bichlorure normal du molybdène correspondant au cation divalent $[\text{Mo}]$.

Le bichlorure complexe $[\text{Mo}^3\text{Cl}^4]^{++}\text{Cl}^2$ étant assez peu soluble dans l'eau, pour le doser nous sommes obligés d'ajouter de l'acide nitrique ou sulfurique qui augmente la solubilité. Pour effectuer l'analyse quantitative du corps, nous utiliserons soit la méthode pondérale au nitrate d'argent, soit la méthode volumétrique au permanganate de potassium. La première technique a été déjà plusieurs fois décrite au cours de ce travail. Nous dissolvons un poids connu de bichlorure dans une solution nitrique decimormale, tiédie à 60° . Nous transformons ainsi le produit molybdique en acide molybdique et en acide chlorhydrique. Nous ajoutons alors la solution de nitrate d'argent. Le précipité concrétisé par ébullition, lavé à l'acide nitrique et à l'eau pure qui le débarrassent des molybdates d'argent, séché à 150° , est pesé. Soit (P) le poids du produit analysé, (x) le poids de chlorure d'argent correspondant. Le % de chlore du produit est donné par la formule

$$[35,5 : 143,5] \times [x : P] \times 100$$

Le % théorique de chlore du bichlorure de molybdène est

$$2 \times [35,5 : 143,5] \times 100 = 42,51$$

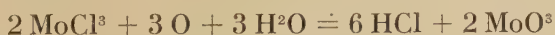
(104) MUTHMANN et NAGEL. — Ber. Chem. Gesell. t. 31, p. 2009, année 1898.

Le tableau qui suit montre la concordance entre les deux %.

P	x	% de chlore	% théorique de chlore	Différence.
0,1843	0,3210	43,09 %	42,51 %	0,58 %
0,2070	0,3600	43,02 %	42,51 %	0,51 %
0,2405	0,4160	42,79 %	42,51 %	0,28 %

Nous avons préféré cette façon d'opérer à celle de Blomstrand (103) qui consiste à doser, en évitant toute oxydation, le chlore précipitable par le nitrate d'argent. Elle réduit au minimum les opérations à effectuer à l'abri de l'air. Nous n'avons, en effet, plus que la pesée du bichlorure, de délicate. Le produit est mis pour cela dans un petit flacon de verre plein de gaz carbonique et fermé par un bouchon de verre rodé à l'émeri.

La méthode volumétrique permet d'éviter cette dernière opération. Nous dissolvons dans une solution sulfurique normale, du bichlorure de molybdène et nous titrons avec une solution à 3,16 grs de permanganate de potassium. Cette opération terminée, la liqueur est réduite par le zinc en milieu sulfurique suivant la technique déjà donnée. La réduction achevée, nous effectuons le second titrage avec la solution permanganique. La théorie de la méthode est résumée par les deux équations schématiques :



qui montrent que le rapport des volumes de solution permanganique utilisés est égal à 4 : 3 = 1,33.

Dans le tableau ci-dessous, nous comparons les résultats du dosage direct avec ceux déduits du second titrage. La concordance est satisfaisante.

Dosage direct	Second dosage	Valeurs théoriques pour le dosage direct
21,7 cm ³	16,4	$\frac{16,4 \times 4}{3} = 21,9$
33,1 cm ³	25,0	33,3
44,0 cm ³	33,3	44,4

Différence %	Rapport des volumes de solution permanganique utilisés
0,9 %	$\frac{21,7}{16,4} = 1,32$
0,6 %	$\frac{33,1}{25,0} = 1,32$
0,9 %	$\frac{33,3}{44,0} = 1,32$

Oxyde de molybdène MoO

Le chlorure de molybdène (Mo^3Cl^4) Cl^2 en présence de solutions concentrées de potasse ou de carbonate d'ammonium se transforme en une masse floconneuse et noire qui rappelle l'hydrate du molybdène trivalent. Ce corps est très peu soluble dans l'eau. L'air l'oxyde rapidement et lui donne une teinte rouge sombre. Les acides le dissolvent. La solution va du jaune au noir suivant la quantité des réactifs. L'acide azotique le transforme en acide molybdique.

Ce précipité noir est mal connu parce que son état colloïdal fait qu'il retient en proportions variables de l'eau et partiellement les corps contenus dans la solution et dont il est difficile de l'en débarrasser totalement. Pour arriver à un produit exempt de corps autres que l'eau, nous avons

opéré de la façon suivante. Dans de l'eau bouillie, nous mettons le bichlorure de molybdène pur. Nous injectons à la fois de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique exempts d'oxygène. Nous portons la liqueur à l'ébullition. L'hydrate noir se forme et se dépose. Refroidissons la solution. Couvrons-là d'une couche de toluène. Filtrons le précipité suivant la technique déjà employée (voir fig. 4, p. 114). Lavons-le successivement à l'ammoniaque, à l'eau pure, à l'eau légèrement chlorhydrique, puis abondamment à l'eau distillée. Dans ces conditions, nous obtenons l'hydrate du molybdène divalent, retenant une quantité notable d'eau. Sa formule doit être de la forme $\text{Mo}(\text{OH})_2 \cdot \text{Aq}$. Nous mettons ce produit dans l'appareil représenté par la figure 3 (page 101) préalablement purgé d'air par un courant de gaz carbonique. Au bout de quelques minutes de passage du gaz, nous élevons lentement la température. L'eau peu à peu s'évapore, entraînée par le violent courant gazeux. Nous maintenons autour de 300° , la température de l'appareil pendant une heure, puis nous le refroidissons lentement. Il reste dans la nacelle un produit anhydre, noir, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans les acides, sauf l'acide nitrique qui le transforme en acide molybdique, presque inaltérable à froid par l'oxygène de l'air, transformé à température plus élevée en anhydride molybdique. Cette dernière propriété est mise à profit dans la méthode de dosage. L'oxyde est, en effet, chauffé à l'air à 400° .



Le % de molybdène contenu dans (P) grs d'oxyde est donné par la formule $[96 : 144] \times [x : P] \times 100$, (x) étant le poids d'anhydride molybdique obtenu par oxydation. Le % théorique en admettant la formule MoO est

$$96 : 112 \times 100 = 85,71.$$

P	x	% de molybdène	% théorique	Différence
0,7811	0,9955	84,96 %	85,71 %	0,75 %
1,0010	1,2743	84,87	85,71	0,84
1,1927	1,5183	84,90	85,71	0,81

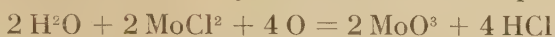
La concordance entre les % théorique et expérimentaux est satisfaisante. Cependant la différence toujours dans le même sens, semble indiquer une très légère oxydation du produit, malgré tous les soins apportés. Si elle existe réellement, elle est négligeable. De ces résultats, nous pouvons donc conclure que nous avons isolé le protoxyde de molybdène MoO , que cet oxyde est stable jusqu'à 300° .

Le chlorure normal du molybdène bivalent

Prenons de l'hydrate $\text{Mo}(\text{OH})_2, \text{Aq}$ et mettons-le dans l'appareil représenté par la figure 3 (page 101). Faisons passer un violent courant de gaz carbonique pendant un certain temps de façon à éliminer totalement toute trace d'oxygène. Injectons alors du gaz chlorhydrique. Au bout de plusieurs minutes, chauffons l'appareil progressivement jusqu'à 110° . De l'eau distille. Quand cette élimination paraît achevée, nous élevons la température lentement jusqu'à 300° que nous maintenons pendant une heure environ. Après refroidissement, nous avons un chlorure de molybdène anhydre, noir, à reflets rouges, altérable à l'air même à froid, soluble dans l'eau, dans les acides, dans l'alcool et l'éther, oxydé rapidement par l'eau oxygénée et l'acide nitrique. Ses solutions aqueuses sont rouges ou noires suivant la quantité de réactif, très altérables à l'air. Évaporées presque jusqu'à sec, elles donnent une masse noire, mélange d'hydrate et de chlorure, par suite de l'hydrolyse. Les solutions alcalines précipitent l'hydrate noir du molybdène bivalent.

L'ensemble de ces propriétés montre que nous avons obtenu un produit différent du bichlorure complexe déjà étudié. Il est plus soluble, plus facilement oxydable.

Faisons un dosage du molybdène du produit. Pour cela, dissolvons en présence de gaz carbonique, un poids connu de ce corps dans de l'eau privée d'air par ébullition, ajoutons un peu d'acide sulfurique et titrons cette liqueur avec une solution à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre. La réaction d'oxydation est schématiquement :



A 1000 cm³ de solution permanganique à 3,16 grs correspondent donc 5 × 96 : 200 grs de molybdène.

Si (x) désigne le nombre de cm³ de solution utilisés, et (P) le poids du produit analysé, le % de molybdène est $x \times [24 : 10.000] \times 100 : P$.

Le % théorique est $[96 : 167] \times 100 = 57,48$.

Dans le tableau qui suit figurent les résultats des dosages. Dans une colonne supplémentaire est donné le volume de solution permanganique nécessaire pour oxyder la liqueur précédemment titrée et soumise à une réduction par le zinc en milieu sulfurique. Nous savons déjà que ce volume doit être les 3/4 du volume correspondant au titrage permanganométrique direct.

P	Dosage direct	% de molybdène	% théorique
0,2729 grs	65,1 cm ³	57,25 %	57,48 %
0,2965 grs	70,6 cm ³	57,14 %	57,48 %
Différence	Second dosage	Rapport d'oxydation	
0,23 %	48,9	$\frac{65,1}{48,9} = 1,326$	
0,34 %	53,2	$\frac{70,6}{53,2} = 1,327$	

Le rapport d'oxydation est très voisin de $4 : 3 = 1,333$. Par conséquent, nous avons un sel du molybdène divalent. La concordance entre les % théorique et expérimentaux montre que c'est un bichlorure. Un dosage du chlore par le nitrate d'argent, en présence de gaz carbonique va nous faire connaître le nombre d'atomes de chlore précipitables. Nous opérons de la façon suivante : nous dissolvons un poids connu de bichlorure dans de l'eau exempte d'air, nous ajoutons une solution de nitrate d'argent à une mol. gr. par litre. Nous tiédissons à 50° , puis nous filtrons le précipité de chlorure d'argent. Après avoir été lavé et séché, il est pesé. Le % de chlore total dans un bichlorure anhydre quelconque de molybdène est $35,5 \times 2 : 167 = 42,51$. Désignons par (P) le poids de corps à doser, par (x), le poids de chlorure d'argent obtenu. Le % de chlore précipitable est $[35,5 : 143,5] \times [x : P] \times 100$.

P	x	% de chlore	% théorique de chlore total	Différence
0,2233	0,3884	43,03 %	42,51	0,48 %
0,2695	0,4661	42,78 %	42,51	0,27 %

Tout le chlore est donc précipitable par le nitrate d'argent. Nous avons isolé le bichlorure normal du molybdène et ainsi caractérisé le cathion bivalent Mo. Il est rouge
++
noir, comme le cathion trivalent. Sa base $\text{Mo}(\text{OH})_2$ est insoluble. Logiquement, c'est la plus forte parmi les diverses bases que donnent les quatre cathions du molybdène. Cependant, elle est faible puisque les solutions de bichlorure subissent l'hydrolyse.

Action du chlore sur les bichlorures de molybdène

Le bichlorure de molybdène à chlorer est placé dans l'appareil représenté par la figure 3 (page 101) préalablement saturé d'azote. Nous faisons arriver un violent courant de chlore. Nous élevons progressivement la température jusqu'à 500° pour $(\text{Mo}^3\text{Cl}^4)\text{Cl}^2$ et jusqu'à 350° seulement pour le bichlorure normal MoCl^2 . Dans les deux cas, un produit rouge noir se condense dans l'éprouvette (E). Avec le chlorure complexe, le produit condensé distille à 270° en majeure partie. Il reste un léger dépôt qui se volatilise vers 400° et qui doit être du tétrachlorure de molybdène. Avec le chlorure normal, tout le produit distille entre 269° et 275°. C'est du pentachlorure de molybdène que nous analysons suivant la méthode décrite dans le paragraphe relatif à l'action du chlore sur le trichlorure de molybdène. (Voir page 170).

L'expérience nous a donné les rapports d'oxydation

$$19,7 : 6,5 = 3,03$$

$$24,3 : 8,2 = 2,96$$

très voisins du rapport théorique 3 qui caractérise le cathion du molybdène pentavalent.

L'existence d'un peu de tétrachlorure de molybdène dans le cas du bichlorure $(\text{Mo}^3\text{Cl}^4)\text{Cl}^2$ tient certainement à ce que la température de chauffage plus élevée permet à la petite portion de ce corps produit intermédiairement, de distiller et de se soustraire ainsi à l'action du chlore. Quoiqu'il en soit, l'équation de chloruration peut s'écrire:



CHAPITRE IX

LES OXYDES BLEUS DU MOLYBDENE

Les bleus de molybdène

Dans certaines conditions d'acidité et de concentration, les solutions contenant les divers anions molybdiques ou les anions complexes formés par la combinaison de l'anhydride molybdique avec un anhydride d'acide quelconque, se colorent en bleu sous l'action ménagée de la plupart des réducteurs: aluminium, cuivre, étain, fer, magnésium, zinc, chlorure stanneux, acides iodhydrique, hydrosulfureux, hyposulfureux, sulfhydrique, sulfureux, alcools méthylique, éthylique, aldéhydes méthylique, éthylique, acétone, oxyde d'éthyle... et laissent déposer par évaporation des produits solides, très souvent amorphes, d'un beau bleu qu'on désigne sous le nom de « *bleus de molybdène* ». Ces composés contiennent toujours du molybdène et de l'oxygène et dans beaucoup de cas d'autres éléments comme l'hydrogène, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le carbone, le silicium, le bore, le vanadium, le fer, le chrome, le manganèse, le tungstène, etc... Tous ces corps, sont détruits par l'air, l'eau oxygénée, les acides azotique et permanganique par suite de l'oxydation.

Notons encore que beaucoup d'anions complexes du mo-

lybdène, en milieu légèrement acide, sous l'influence de la lumière et surtout des radiations ultra-violettes se transforme en bleu de molybdène.

Nous avons particulièrement bien réussi cette expérience avec l'acide oxalomolybdique de Berzélius.



L'étude très limitée dont nous allons rendre compte, ne se rapportera qu'aux « bleus de molybdène » uniquement formés de molybdène et d'oxygène. Ils pourront parfois contenir aussi de l'eau. Nous les désignerons sous le nom général « *d'oxydes bleus du molybdène* ».

Les oxydes bleus du molybdène

Bucholz (106) semble être le premier savant qui observa dans la réduction incomplète d'un composé molybdique, la formation d'une solution bleue. Berzélius (107) prépara un oxyde bleu de molybdène par double décomposition du bimolybdate d'ammonium et du tétrachlorure de molybdène. Le précipité, lavé avec une solution de chlorure d'ammonium dans laquelle il est assez peu soluble, puis à l'eau pure, répond très sensiblement à la formule



Rammelsberg (108) obtint dans les mêmes conditions expérimentales l'oxyde bleu $\text{MoO}^2, \text{MoO}^3, 3 \text{H}^2\text{O}$.

Pécharé (109) en réduisant une solution chlorhydrique de molybdate d'ammonium par l'iodure de potassium ou par électrolyse, isola le composé bleu Mo^3O^5 . Marchetti

(105) BERZÉLIUS. — An. Ph. Chem. Pogg. t. 6, p. 348, année 1826.

(105 bis). — *Neue. Phot. Gesellschaft*. D.R.P. 206-320, 9 mai 1907.

(106) BUCHOLZ. — Abegg, handbuch. d. anorg. Chem. t. 4, p. 621 et 696, année 1921.

(107) BERZÉLIUS. — An. Phy. Chem. Pogg. t. 6, p. 380, année 1826.

(108) RAMMELSBERG. — An. Ph. Chem. Pogg. t. 127, p. 281, an. 1866.

(109) PÉCHARÉ. — Comptes rendus, Acad. des Sciences, t. 114, p. 1481, année 1892.

(110) réobtient par cette dernière méthode, le même composé. Berzélius (107) pensait avoir isolé par l'action du molybdate d'ammonium sur le pentachlorure de molybdène, l'oxyde bleu Mo^3O^3 ; mais M. Guichard (111) montra que cette réaction donnait en définitive l'oxyde bleu :



En décomposant le sulfate bleu $\text{Mo}^2\text{O}^5, 2 \text{SO}^3$ par le molybdate de baryum, Bailhache (112) produisit l'oxyde bleu $\text{Mo}^2\text{O}^5, 2 \text{MoO}^3, 6 \text{H}^2\text{O}$. Avec un molybdate acide, il engendra $(\text{Mo}^2\text{O}^5)^3 (\text{Mo}^7\text{O}^{24})^2, 18 \text{H}^2\text{O}$. Le premier corps a sensiblement la composition centésimale de l'oxyde $\text{MoO}^2, 4 \text{MoO}^3, 6 \text{H}^2\text{O}$ et le second peut renfermer de l'acide molybdique non combiné (113).

M. Guichard (111) en opérant avec beaucoup de soin et à l'abri de l'action oxydante de l'air, a obtenu l'oxyde bleu déjà signalé par Berzélius, $\text{MoO}^2, 4 \text{MoO}^3, 6 \text{H}^2\text{O}$, en réduisant par le molybdène pur une solution chlorhydrique d'acide molybdique, ou en précipitant à froid, le molybdate d'ammonium dissous dans l'acide chlorhydrique par une solution rouge de tétrachlorure de molybdène, prise en excès. La première de ces deux dernières méthodes a été récemment utilisée par M. Ch.-R. Zinzadzé (114) pour la préparation d'un oxyde bleu de molybdène. Ce savant a confirmé la formule proposée par M. Guichard.

Ce rapide historique montre combien les différents auteurs sont peu d'accord sur la composition des oxydes bleus

(110) MARCHETTI. — Z. Anorg. Chem. t. 19, p. 391, année 1899.

(111) GUICHARD. — Thèse Paris, n° 30, 1900. An. Ch. Phy. t. 23, p. 520, année 1901.

(112) BAILHACHE. — Comptes rendus Acad. des Sciences, t. 133, p. 1210, année 1901.

(113) GUICHARD. — Comptes rendus Acad. des Sciences, t. 134, p. 173, année 1902.

(114) Ch.-R. ZINZADZÉ. — Bul. Soc. Chim. 4^e série, t. 49, p. 872, année 1931.

du molybdène. Cependant l'oxyde bleu MoO^2 , 4 MoO^3 , $6 \text{ H}^2\text{O}$ semble avoir été parfaitement isolé. M. Guichard le regarde comme un véritable oxyde salin, un molybdate de molybdène. Comme il lui a été possible de l'obtenir à partir du pentachlorure de molybdène, il préfère lui donner la formule développée Mo^2O^5 , 3 MoO^3 , $6 \text{ H}^2\text{O}$ (115). C'était déjà l'opinion de P. Klasøn (116).

Au cours de nos recherches, nous avons pu constater que tous les anions molybdiques donnent des solutions incolores. En présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique, nous avons obtenu pour des concentrations élevées, des liqueurs jaune clair avec parfois un léger reflet vert. Les cations du molybdène donnent des solutions allant du jaune brun au rouge noir au fur et à mesure que nous faisons croître la concentration. Par conséquent, suivant la théorie des ions, un composé normal dérivé d'un anion molybdique et d'un cation du molybdène doit engendrer une solution brune ou d'un rouge noir. Or, dans certaines conditions de concentration et d'acidité, un mélange des deux solutions dont l'une contient un anion molybdique, l'autre un cation de molybdène, nous a toujours donné une solution bleue d'où nous avons pu isoler par évaporation un oxyde bleu de molybdène. Ce corps n'est pas à notre avis un molybdate de molybdène comme le pense M. Guichard, mais un véritable complexe (115).

Préparation d'un oxyde bleu de molybdène.

Préparons d'abord une solution contenant l'anion molybdique. On peut utiliser pour cela des molybdates alcalins; mais pour obtenir un oxyde bleu, bien pur, il est préféra-

(115) GUICHARD. — Bul. Soc. Chim. 4^e série, t. 1, p. 446, année 1907; Conf. Chimie Minérale, p. 256, n^o 375, année 1916.

(116) P. KLASØN. — Ber. Chem. Gesell. t. 34, p. 158, année 1880.

ble de partir de l'anhydride molybdique. Nous faisons une pâte très épaisse en malaxant ce dernier corps avec un peu d'eau distillée, pâte que nous dissolvons ensuite dans de l'acide sulfurique à 62° Baumé et chaud. Ce mode opératoire permet d'obtenir rapidement la dissolution de l'anhydride et évite la formation d'un produit gluant, difficilement soluble. De plus nous nous servons de préférence de l'acide sulfurique parce que l'oxyde bleu de molybdène est beaucoup plus stable en présence de ce dernier qu'en présence d'acide chlorhydrique. En pratique, nous dissolvons dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 62° Baumé, de 5 à 10 grs d'anhydride molybdique. Lorsque la dissolution est totale, nous diluons avec 250 cm³ d'eau pure. Nous préparons d'autre part une solution d'un cation de molybdène quelconque sous la forme de chlorure ou mieux de sulfate, contenant de 5 à 10 grs de molybdène par litre.

Si nous mélangeons par exemple 10 cm³ de cette solution avec 40 cm³ de la solution sulfomolybdique, nous obtenons une liqueur d'un bleu intense. Concentrée par évaporation dans le vide, elle donne un précipité bleu foncé que nous lavons avec de l'eau légèrement ammoniacale, puis avec de l'eau pure, naturellement en présence de gaz carbonique. Le produit abandonné dans un dessiccateur à acide sulfurique perd de l'eau et se présente sous la forme d'un corps brillant comme s'il était cristallin, soluble dans l'eau surtout à chaud. Tous les oxydes bleus ainsi obtenus jouissent des mêmes propriétés indépendamment des proportions des réactifs utilisés et de la valence du cation de molybdène.

Action des oxydants.

L'oxygène de l'air les décolore surtout à chaud ou en présence de solutions alcalines. L'acide nitrique, l'eau oxygénée, l'ozone, l'acide persulfurique, l'acide permanganique

les décomposent en donnant l'acide molybdique ou permolybdique.

Action de la chaleur.

Chauffés à 400° en atmosphère d'azote ou de gaz carbonique, ils perdent leur couleur bleue. Parfois de l'eau est mise en liberté. Le produit final est rouge ou noir et contient de l'anhydride de molybdique et un oxyde du molybdène de valence inférieure à six.

Action des acides.

L'acide nitrique les oxyde en acide molybdique. L'acide sulfurique ou chlorhydrique très concentré les décompose avec mise en liberté d'acide sulfomolybdique ou de chlorhydrine molybdique et d'un sel normal de molybdène. Nous pouvons schématiser ainsi l'action des acides.

Oxyde bleu + acide = sel de molybdène + complexe molybdique.

Si à la solution décolorée par l'action de fortes acidités, nous ajoutons peu à peu, une base alcaline nous voyons réapparaître la couleur bleue.

Action des bases:

En milieu alcalin, l'oxydation des bleus par l'oxygène de l'air est rapide. En atmosphère inerte et pour de fortes basicités, il se forme un molybdate alcalin et un précipité d'oxyde de molybdène.

Remarquons que pour un sel normal dérivé d'un cation du molybdène, il suffit d'une très faible alcalinité pour obtenir une précipitation totale de l'hydrate correspondant.

Oxyde bleu + base alcaline =

hydrate de molybdène + molybdate alcalin.

Avec l'ammoniaque la précipitation n'a pratiquement pas lieu pour de fortes concentrations.

Action de la dilution:

Une solution *sulfurique* d'oxyde bleu de molybdène est décolorée par addition d'eau. Si à ce moment-là, nous ajoutons de l'acide ou si nous concentrons par évaporation, nous réobtenons la solution bleue.

Une solution aqueuse et *neutre* d'oxyde bleu de molybdène, résiste à la dilution. Sa coloration s'affaiblit au fur et à mesure qu'on ajoute de l'eau; mais elle ne change pas de teinte.

Cet ensemble de faits, montre que la stabilité de l'oxyde bleu en solution, dépend du pH de la liqueur. Nous devons considérer ce complexe comme un corps peu ionisé.

Action des réducteurs:

Les réducteurs tels que l'iodure de potassium, l'aluminium, le zinc réduisent les oxydes bleus du molybdène en milieu acide et les transforment totalement en cations du molybdène.

Action du chlorure de baryum:

Une solution d'oxydes bleus de molybdène additionnée de chlorure de baryum même en grande quantité ne se décolore pas et ne donne pas de précipité comme cela devrait se passer si l'anhydride molybdique était engagé dans un véritable oxyde salin. A l'air, la solution s'oxyde. Peu à peu la couleur bleue disparaît et du molybdate de baryum précipite.

Action des solvants :

Les oxydes bleus sont solubles dans différents solvants organiques tels que l'acide acétique et les alcools tandis que ils sont insolubles dans le chloroforme, le trétochlorure de carbone, etc...

Un solvant déjà utilisé dans l'obtention de l'oxyde bleu MoO_2 , 4 MoO_3 , $6 \text{ H}_2\text{O}$ par M. Ch.-R. Zinzadzé (114), a retenu particulièrement notre attention: l'alcool butylique normal.

Ce liquide est peu soluble dans l'eau (9% en poids environ à 15°). Il est de plus inattaqué par l'acide molybdique en milieu sulfurique même à l'ébullition, contrairement à ce qui arrive pour l'alcool éthylique. Il ne dissout pas les cathions du molybdène et les anions molybdiques, pourvu que l'acidité sulfurique dans ce dernier cas ne soit pas supérieure à la normalité; mais il dissout en très grande quantité les oxydes bleus de molybdène. Ce résultat est très important et nous paraît être une nouvelle preuve à l'appui de l'hypothèse que nous faisons sur la nature complexe de l'oxyde bleu.

Prenons par exemple 10 cm^3 de solution de sulfate de molybdène trivalent préparée comme nous l'avons précédemment indiqué. Ajoutons goutte à goutte une solution d'oxyde bleu de molybdène quelconque. Nous voyons la liqueur perdre peu à peu sa coloration rouge sombre, verdir puis enfin bleuir. Si nous arrêtons l'addition d'oxyde bleu de molybdène un peu avant l'apparition de la teinte verte et que nous ajoutons de l'alcool butylique, nous voyons apparaître une phase alcoolique bleue, alors que la phase aqueuse est rouge. Ces résultats vont nous renseigner sur la coloration des solutions molybdiques soumises à une réduction. Tant que ces solutions sont bleues, nous pouvons affirmer que l'anion dérivé de l'anhydride molybdique n'est pas entièrement réduit à l'état de cathions du molybdène. Si, par contraire elles sont rouges, nous sommes dans l'impossibilité de conclure. En effet, nous avons vu que l'oxyde bleu de molybdène peut exister dans une solution rouge ou verte. De plus, il peut être détruit par une grande acidité ou par une forte dilution.

Dans l'expérience précédente, si nous versons de la solution d'oxyde bleu, jusqu'à colorer pareillement, la liqueur rouge de cation de molybdène trivalent, après addition d'alcool butylique nous obtenons deux phases liquides bleues. Si nous ajoutons alors suffisamment d'eau, la couche alcoolique se décolore et la couche aqueuse devient rouge. Ce fait s'explique bien par ce que nous savons de la destruction de l'oxyde bleu de molybdène en présence d'acide sulfurique lors d'une forte dilution. La couleur bleue réapparaît si nous acidifions ou si nous concentrons par évaporation.

Si dans les expériences que nous venons de mentionner, l'oxyde bleu dérive du cation de molybdène pentavalent, nous constatons qu'il n'est pas détruit par le cation du molybdène trivalent puisque la coloration bleue de la phase alcoolique est visible dès l'addition des premières gouttes de solution d'oxyde bleu. Ce dernier aurait pu, en effet, être réduit par la solution de molybdène trivalent pour donner naissance à des cations du molybdène tétravalent ou pentavalent.

La sensibilité de l'alcool butylique pour déceler l'oxyde bleu n'est pas très grande puisqu'elle dépend essentiellement de la dilution. Nous avons fait une expérience où ce réactif est à nouveau en défaut. Dans le cas précédent où nous avons obtenu les deux phases bleues, ajoutons peu à peu une solution alcaline concentrée. La phase aqueuse qui était la moins colorée, s'assombrit de plus en plus tandis que la couche alcoolique se décolore. Nous expliquons facilement ce phénomène par la formation en phase aqueuse de molybdate alcalin en équilibre avec l'oxyde bleu de molybdène.

Pour en finir avec l'action des solvants, signalons l'expérience suivante: Agitons violemment de l'éther avec une

solution d'oxyde bleu peu acide. La phase éthérée demeure incolore ou se colore en vert. La phase aqueuse est verte. Elle redevient bleue par simple addition d'alcool butylique. La phase verte précédente contient de l'eau, de l'oxyde bleu et de l'éther.

Obtention des oxydes bleus de molybdène et leur dosage

Mélangons suivant certaines proportions une solution sulfomolybdique et une solution de cathion de molybdène. Evaporons partiellement à chaud (vers 70° environ) en faisant le vide au-dessus de la liqueur. Nous obtenons un produit amorphe, pâteux, colloïdal, que nous lavons à l'eau jusqu'à ce qu'il ne retienne plus d'acide sulfurique. Séchons le entre des feuilles de papier buvard puis abandonnons-le dans un dessiccateur à acide sulfurique. Toutes ces opérations sont faites en présence de gaz carbonique.

Donnons au produit, la formule $a.Mo, b.O, c.H^2O + d.O = c..H^2O + a MoO^3$. Prenons-en un poids connu que nous dissolvons dans une solution sulfurique normale et titrons avec une solution à 3,16 grs de permanganate de potassium par litre. Ce dosage fait, réduisons la liqueur par le zinc pour transformer les anions molybdiques en cathion du molybdène trivalent. Oxydons-la ensuite avec la solution permanganique précédente. Nous avons tous les moyens pour connaître la formule de l'oxyde bleu de molybdène.



Nous voyons que $[3a = b + d]$ et que le rapport des volumes de solution permanganique utilisés est

$$y : x = 3a : 2d = (1,5) \times [a : d.]$$

Si (P) est le poids de produit utilisé, le % de molybdène contenu dans l'oxyde bleu de molybdène est

$$y \times [32 : 10.00] \times [100 : P] = [32 y] : [100 P]$$

L'expérience nous a montré que le rapport $[\frac{x}{y}]$, pour

des oxydes bleus dérivés d'une même solution molybdique et d'une même solution de cathion de molybdène, dépendait beaucoup des proportions des deux réactifs si nous opérons l'isolement des corps comme nous l'avons indiqué. Il peut passer facilement du simple au triple, surtout dans les cas où la solution sulfomolybdique est en excès. Par la méthode indiquée, il est difficile d'obtenir un oxyde bleu bien défini parce que ce corps en précipitant sous sa forme colloïdale absorbe des quantités variables de réactifs. La difficulté est accrûe si nous partons de molybdates alcalins.

Dans les expériences que nous avons effectuées et où nous avons fait varier la proportion des réactifs et la nature du cathion de molybdène, le rapport d'oxydation $[y : x]$ est passé de $[3]$ à $[15]$, comme si nous avions obtenu des oxydes compris entre $[\text{Mo}^2\text{O}^5]$ et $[\text{Mo}^{10}\text{O}^{20}]$.

Ce premier ensemble de faits, nous explique pourquoi les auteurs qui se sont occupés de cette question, ont pu obtenir des résultats différents bien qu'utilisant des réactifs de même nature.

La méthode d'obtention des oxydes bleus qui nous semble à la fois la meilleure et la plus rapide est la suivante :

Nous dissolvons comme nous l'avons déjà précisé de l'anhydride molybdique dans de l'acide sulfurique. La solution jaune obtenue est évaporée jusqu'à formation de cristaux incolores d'acide sulfomolybdique. Ces cristaux sont dissous dans de l'eau de façon à obtenir une solution contenant 50 grs de molybdène par litre. Nous préparons d'autre part une solution d'un sulfate de molybdène de valence déterminée à raison de 50 grs de molybdène par litre. Nous mélangeons un volume de la première liqueur avec au moins un volume de la seconde. Nous ajoutons à la solution bleue engendrée un volume trois ou quatre fois plus grand d'alcool butylique normal. Après agitation vio-

lente de plusieurs minutes, suivie d'un repos de quelques heures, nous décantons pour séparer et recueillir la phase alcoolique. Nous faisons le vide au-dessus de cette dernière et nous chauffons jusque vers 80°-90°. L'alcool butylique distille. Il se dépose peu à peu un oxyde bleu de molybdène à peu près pur. Nous avons vu, en effet, que les cathions du molybdène et l'acide sulfomolybdique étaient dans les conditions de nos expériences inactifs envers l'alcool butylique et de plus insolubles dans ce dernier. Le produit recueilli est lavé à l'eau chaude préalablement privée d'air par ébullition, séché au papier buvard puis redissous dans l'alcool butylique. Par une série d'opérations identiques, à celles que nous venons de mentionner, nous arrivons à un produit pur que nous abandonnons après lavage à l'eau tiède, dans un dessiccateur à acide sulfurique pendant plusieurs jours. Toutes les manipulations précédentes sont faites en présence de gaz carbonique.

L'oxyde bleu $\text{Mo}^3\text{O}^8, 3\text{H}^2\text{O}$:

En opérant comme nous venons de le dire, et en utilisant une solution de sulfate de molybdène trivalent, légèrement acide, nous avons obtenu un produit bleu amorphe dont le rapport d'oxydation $[\text{y} : \text{x}]$ est très voisin de $[4,]$, indépendamment des quantités de réactifs utilisés, ce qui caractérise un corps pur. Si nous adoptons la formule $\text{Mo}^3\text{O}^8, 3\text{H}^2\text{O}$ nous avons $288 : 470 \times 100 = 61,27 \%$ de molybdène dans le produit. Dans le tableau qui suit, nous donnons la composition du mélange de solution sulfomolybdique à 50 grs de molybdène par litre et de solution de sulfate de molybdène trivalent à 50 grs par litre, qui sert à préparer l'oxyde bleu. Dans les colonnes verticales suivantes figurent les nombres (x) et (y) de cm^3 de solution à 3,16 grs de permanganate par litre utilisés pour les deux dosages, puis le rapport d'oxydation $\text{y} : \text{x}$, ensuite le % expérimental de molybdène, enfin la différence entre le % théorique et ce dernier %.

Solution sulfo- molybdique 50 cm ³	Solution de sul- fate de molybdène trivalent	Poids P grs d'oxyde bleu	x
50	50 cm ³	0,3180	13,4 cm ³
50	100 cm ³	0,2830	11,9
	200 cm ³	0,3158	13,4

y	$\frac{y}{x}$	% de molybdène	Différence
60,7 cm ³	4,52	61,07 %	0,20 %
54,0	4,53	61,06 %	0,21 %
60,3	4,50	61,08 %	0,19 %

Nous voyons que la concordance est satisfaisante. Nous avons isolé l'oxyde bleu $\text{Mo}^3\text{O}^8, 3 \text{H}^2\text{O}$. En opérant suivant une technique presque identique à la nôtre, M. Zinzadze (113) a obtenu à partir des solutions d'acide sulfomolybdique et du cation du molybdène pentavalent l'oxyde bleu $\text{Mo}^5\text{O}^{34}, 6 \text{H}^2\text{O}$ dont le rapport d'oxydation $y : x = 7,5$ est très différent de celui de l'oxyde bleu $\text{Mo}^3\text{O}^8, 3 \text{H}^2\text{O}$ que nous avons analysé. Il semble donc qu'il existe plusieurs oxydes bleus du molybdène dont la constitution dépend de la valence du cation de molybdène utilisé.

Nous avons obtenu en solution le composé Mo^3O^8 par l'action de liqueurs acides de molybdates sur l'acide iodhydrique. La phase liquide était bleue. Nous isolons maintenant et par une voie toute différente, un complexe de même formule. Dans le premier cas, le cation pentavalent du molybdène entrainé dans le groupement complexe; dans le second cas, c'est le cation trivalent. Nous ne savons pas si ces deux corps ont même structure moléculaire. Nous n'avons d'ailleurs pour aucun oxyde bleu, une formule développée qui rende compte de ses propriétés. Ce que nous pouvons dire, c'est que les oxydes bleus

donnent des ions complexes différenciés des anions molybdiques et des cations du molybdène par des propriétés et par des réactions caractéristiques dont les principales sont :

- 1° Leur coloration bleu;
- 2° Leur solubilité dans l'alcool butylique;
- 3° Leur non précipitation par le chlorure de baryum;
- 4° Leur décomposition en molybdate et en hydrate de molybdène insoluble, par la soude ou la potasse, seulement pour de fortes concentrations.

Ces ions complexes sont donc assez stables puisque le chlorure de baryum et les solutions étendues de potasse ne les transforment pas en anions molybdiques et en cations du molybdène.

CONCLUSIONS

Dans le travail que nous venons d'exposer, nous nous sommes attachés à isoler le molybdène et ses principaux composés par des procédés nouveaux ou en perfectionnant les méthodes classiques.

1° Isolement du molybdène :

Aux méthodes courantes d'obtention du molybdène par réduction à plus de 800° , de l'anhydride molybdique par l'hydrogène ou par aluminothermie, nous avons substitué les procédés de réduction de l'anhydride molybdique par le sodium, par l'ammoniac, de réduction du pentachlorure de molybdène par l'aluminium et enfin de décomposition à 400° de l'amalgame de molybdène. Nous avons eu aussi recours à l'électrolyse du pentachlorure de molybdène fondu et de solutions acides de composés molybdiques.

2° Obtention de quelques dérivés de l'anhydride molybdique :

Nous avons repris l'étude de l'anhydride molybdique. Notre conclusion sur ce sujet, est que ce corps ne peut donner que deux hydrates solides, l'un, blanc MoO^4H^2 , l'acide molybdique, l'autre jaune $\text{MoO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$, suivant les conditions expérimentales, bien que la phase aqueuse dont ils se sont séparés contiennent des acides polymolybdiques tels que l'acide bimolybdique $\text{Mo}^2\text{O}^7\text{H}^2$.

Si nous n'avons pas pu isoler ce dernier corps à l'état solide, nous l'avons caractérisé en solution par des dosages

permanganimétrique et alcalimétrique et nous avons obtenu par une méthode nouvelle ses sels alcalins. Les bimolybdates n'étaient qu'imparfaitement connus.

On savait que les sels solubles des métaux alcalinotereux, du plomb, du cadmium donnaient des composés insolubles à partir de solutions de polymolybdates. Nous avons précisé les conditions à réaliser pour obtenir des précipités de formule bien définie, ce qui nous a permis d'imaginer des méthodes pondérales de dosages.

3° *Oxydation de l'anhydride molybdique :*

L'anhydride molybdique est oxydé par l'eau oxygénée en acide permolybdique soupçonné depuis l'isolement des permolybdates alcalins. Cependant, cet acide n'avait pas été isolé. Nous avons réussi à le produire.

4° *Réduction de l'anhydride molybdique et de ses sels :*

On avait déjà prouvé qu'à l'état solide, au-dessous de 500°, l'anhydride molybdique par réduction par l'hydrogène, donne du bioxyde de molybdène et à plus haute température, le molybdène. Nous avons reconnu ces deux degrés de réduction non seulement avec l'hydrogène, mais encore avec l'ammoniac sans trouver pratiquement les degrés intermédiaires de réduction caractérisés par le sesquioxyde et le protoxyde de molybdène. L'anhydride sulfureux et l'oxyde de carbone nous ont aussi permis d'isoler le bioxyde de molybdène.

En solution, les acides et les sels dérivés de l'anhydride molybdique, sont réduits à froid par les réducteurs forts tels que le zinc, l'aluminium et l'hydrogène cathodique, en sels du molybdène trivalent, pourvu qu'on opère suivant les conditions que nous avons indiquées. Les résultats des auteurs ne concordaient pas sur ce point. Grâce à la connaissance exacte des conditions de réduction, nous avons

pu appliquer avec succès, la méthode volumétrique de dosage de Pisani.

Les réducteurs plus faibles ne permettent pas d'atteindre ce degré de réduction. C'est ainsi que l'acide iodhydrique, dans le cas où il agit le plus vigoureusement, ne donne qu'un sel du molybdène pentavalent.

5° *Obtention des chlorures de molybdène :*

Le pentachlorure de molybdène MoCl_5 s'obtient généralement par action du chlore sur le molybdène, à 200° . Réduit par l'hydrogène, il donne le trichlorure MoCl_3 . Ce dernier vers 500° , est décomposé en tétrachlorure MoCl_4 et en bichlorure complexe $(\text{MoCl}_2)_3$. A ces méthodes classiques d'isolement, que nous avons rendues plus pratiques, nous avons ajouté le procédé basé sur l'action de l'acide chlorhydrique sur les hydrates correspondants. Ce procédé nous a, en particulier, permis d'isoler le bichlorure normal de molybdène jusqu'ici inconnu.

6° *Les cathions du molybdène :*

En solution, les cathions normaux du molybdène sont colorés en un rouge de plus en plus sombre au fur et à mesure que la valence décroît. Il sont solubles dans l'eau. Ils subissent l'hydrolyse en mettant en liberté des hydrates bruns ou noirs, peu solubles, colloïdaux, se comportant comme des bases faibles.

7° *L'alun de molybdène et d'ammonium :*

On ne connaissait aucun alun du molybdène. Nous avons pu préparer celui d'ammonium. Le nouveau composé caractérise aussi bien que le trichlorure de molybdène, le cathion du molybdène trivalent.

8° *Obtention des oxydes normaux du molybdène :*

A partir de l'anhydride molybdique solide, nous n'avons pu préparer par réduction que le bioxyde de molybdène.

Les autres oxydes normaux n'étaient que soupçonnés. Nous avons isolé, en partant de solutions aqueuses de cathions convenables de molybdène, obtenues par des techniques que nous avons imaginées ou précisées, les oxydes Mo^2O^5 , Mo^2O^3 , MoO . Tous ces oxydes chauffés en présence d'hydrogène donnent vers 800° , du molybdène. En atmosphère inerte, ils sont stables jusqu'à 500° environ.

9° *Oxydation:*

Les divers cathions du molybdène en solution ou à l'état de sels solides, les hydrates correspondants sont oxydés dès la température ordinaire par l'air et par l'acide azotique. Ils donnent l'anhydride molybdique ou les sels qui en dérivent suivant la composition initiale du produit et la température atteinte pendant l'oxydation.

Les oxydes de molybdène à froid, sont très lentement oxydés à l'air, rapidement à chaud et transformés en anhydride molybdique. L'acide azotique agit de même ; mais dès la température ordinaire.

10° *Oxydes bleus de molybdène:*

Nous avons apporté des résultats nouveaux ou généralisé certains résultats connus au sujet de la chimie délicate des oxydes bleus du molybdène et mis en évidence l'existence d'un nouveau composé $\text{Mo}^3\text{O}^8, 3 \text{H}^2\text{O}$.

11° *Comparaison du molybdène avec certains éléments chimiques:*

Il résulte de ce travail que l'analogie entre le molybdène et le chrome est très grande. L'anhydride chromique et l'anhydride molybdique ont des formules de même type et donnent une grande variété de sels analogues.

L'acide perchromique a les principales propriétés de l'acide permolybdique bien qu'il soit moins stable que ce

dernier. Le chrome et le molybdène ont le même nombre de valences et les hydrates dérivés de leurs cations respectifs sont des bases faibles. De même qu'on a isolé un alun de chrome et d'ammonium, de même nous avons isolé un alun de molybdène et d'ammonium. L'analogie avec le tungstène est moins grande. Elle tient surtout à ce que l'anhydride tungstique donne un nombre imposant de dérivés qui ont souvent leurs analogues parmi les composés de l'anhydride molybdique. Le manganèse ressemble assez peu au molybdène.

Nous pensons que ce travail qui nous a permis de supprimer certaines difficultés de la chimie du molybdène et d'obtenir commodément certains corps jusqu'ici mal connus ou inconnus, facilitera les recherches de ceux qui s'attaqueront aux nombreux problèmes soulevés par les composés molybdiques et dont la solution reste encore entièrement à trouver.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p. 9-10
--------------------	---------

CHAPITRE PREMIER. — *Les méthodes de dosage du molybdène.*

Obtention de l'anhydride molybdique pur	p. 11-15
Dosages divers du molybdène	p. 15-16
Dosage du molybdène par formation de molybdates insolubles	16-25
Dosage du molybdène par la méthode de Jamiesen	p. 26-31
Dosage du molybdène par la méthode de Pisani	p. 32-45

CHAPITRE SECOND. — *Le molybdène.*

Méthodes chimiques d'obtention du molybdène	p. 48-55
Méthodes électrochimiques d'obtention du molybdène ..	p. 56-67

CHAPITRE TROISIÈME. — *L'anhydride molybdique et les sels qui en dérivent.*

L'acide molybdique	p. 69-76
L'acide molybdique hydraté	p. 76-82
Les bimolybdates alcalins	p. 82-88

CHAPITRE QUATRIÈME. — *L'ion permolybdique* p. 89-98 |

CHAPITRE CINQUIÈME. — *Le cathion du molybdène pentavalent.*

Le pentachlorure de molybdène	p. 100-104
Action de l'acide iodhydrique sur l'acide molybdique..	p. 105-112
Isolement de l'oxyde Mo^2O^5	p. 113-122

CHAPITRE SIXIÈME. — *Le cathion du molybdène tétravalent.*

Obtention du bioxyde de molybdène	p. 123-133
Obtention du tétrachlorure de molybdène	p. 133-139

CHAPITRE SEPTIÈME. — *Le cathion du molybdène trivalent.*

Isolement du sesquioxyde de molybdène	p. 141-163
Isolement du trichlorure de molybdène	p. 163-165
Alun de molybdène et d'ammonium	p. 165-170

CHAPITRE HUITIÈME. — *Le cathion du molybdène bivalent.*

Le bichlorure complexe de molybdène	p. 173-176
L'oxyde de molybdène MoO	p. 176-178
Le chlorure normal du molybdène bivalent	p. 178-181

CHAPITRE NEUVIÈME. — *Les oxydes bleus du molybdène.*

Les bleus du molybdène	p. 183-184
Les oxydes bleus du molybdène	p. 184-194
L'oxyde bleu $\text{Mo}^3\text{O}^8, 3 \text{H}^2\text{O}$	p. 194-196

CHAPITRE DIXIÈME. — *Conclusions* p. 197-201

VU ET APPROUVÉ:

Montpellier, le 13 décembre 1932

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MARCEL GODECHOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Montpellier, le 14 décembre 1932

Le Recteur,

TAILLIART.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

EFFET RAMAN
ET STRUCTURES MOLECULAIRES

ERRATA

Prière de lire aux pages suivantes:

Page 11, ligne 20... hydrolyse.

Page 17, tableau colonne 4... poids x grs de précipité.

Page 23, tableau colonne 5... nitrate de calcium.

Page 25, tableau colonne 2... chauffage au chalumeau.

Page 27, ligne 5... l'hydrolyse d'être totale ou même éner-
la décomposition du chlorure d'iode par suite de la forma-
tion du composé $IClHCl$ d'autant plus stable que l'acidité
est plus forte.

Page 37, ligne 1... liquide.

Page 37, ligne 8... binormale.

Page 38, lignes 1 et 5... siphonnage.

Page 39, tableau, colonne 1, dernier poids: 8 grs.

Page 40, ligne 5... C: palier qui correspondrait à Mo^2O^3 .

Page 44, ligne 6... mélange de bioxyde et de sesquioxyde
de molybdène et non un oxyde défini, par suite...

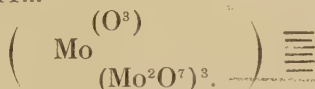
Page 47, ligne 6... supérieure...

Page 58, ligne 7 [MoO^4].

Page 72, ligne 24... est obtenue au...

Page 80, ligne 17... molybdochromique.

Page 81, ligne 11...



Page 82, lignes 14 et 20: nonomolybdique.

Page 85, ligne 11... bimolybdique, l'existence de l'anion
hexavalent paramolybdique etc...

Page 87, ligne 19... baryum.

- Page 89, ligne 11... écrivons $[\text{MoO}^4]$.
- Page 90, ligne 17... permolybdique $[\text{MoO}^4]$...
- Page 90, ligne 23... ammonium.
- Page 91, ligne 23... De fortes basicités le détruisent...
- Page 94... $2 \text{MoO}^4\text{H}, \text{H}^2\text{O} = 2 \text{MoO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{O}$.
- Page 104, $\text{Mo}^5\text{O}^5 + \text{O} = 2 \text{MoO}^3$.
- Page 105, $2 \text{MoO}^3 + 2 \text{IH} = \text{MoO}^2\text{I} + \text{H}^2\text{O} + \text{I}$.
- Page 108...
- $3 \text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{K}^6 + 14 \text{IH} + 2 \text{H}^2\text{O} = 7 \text{Mo}^3\text{O}^8 + 14 \text{I} + 18 \text{KOH}$.
- $2 \text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{K}^6 + 14 \text{IH} = 7 \text{Mo}^2\text{O}^5 + 14 \text{I} + 12 \text{KOH} + 1 \text{H}^2\text{O}$.
- Page 117, ligne 15... effectué....
- Page 120, ligne 14... et le chlorure...
- Page 128, ligne 1... et séché sur de la...
- Page 129, ligne 9... est desséché sur...
- Page 131, ligne 2... acide oxalique...
- Page 148, ligne 1... à l'oxygène, soit au chlore, suivant que...
- Page 148, lignes 9, 10, 12 et 13... cms.
- Page 153... $5 \text{H} + \text{MoO}^4 + 3 \text{H} = 4 \text{H}^2\text{O} + \text{Mo}$
 $\quad \quad \quad + \quad \quad = \quad \quad \quad + + +$
- Page 164... $(202,2 \times 0,946) : (3 \times 143,4) = 0,4446$.
- Page 174, ligne 2... en conséquence.
- Page 174, ligne 9... $[\text{Mo}^3\text{Cl}^4]$
 $\quad \quad \quad + +$
- Page 180, ligne 13... $35,5 \times 2 \times 100 : 167 = 42,51$.
- Page 184, ligne 26... Mo^3O^8 ...
- Page 190, ligne 29... Si, au contraire...
- Page 192, ligne 32... $y \times [32 : 10.000] \times [100 : \text{P}] =$
 $[32 y] : [100 \text{P}]$
- Page 194, ligne 22... voisin de $[4,5]$.
- Page 195, premier tableau, col. 1, ligne 3: 50.
- Page 195, ligne 6... $\text{Mo}^5\text{O}^{14}, 6 \text{H}^2\text{O}$.

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA PRESSE

1, Rue Jardin-Martel, 1

1933

